

Е. Н. НОВИКОВА и действительный член АН БССР Н. Ф. ЕРМОЛЕНКО

**О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ ИНГИБИТОРОВ И ИХ ЗАЩИТНЫМ
ДЕЙСТВИЕМ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИПЕНТЕНА КИСЛОРОДОМ**

Как известно, старение высокомолекулярных веществ, в частности каучука, является результатом окисления. Устойчивость каучука к окислению обычно повышается введением в него ингибиторов. Окисление каучука рассматривается сейчас с точки зрения цепного процесса ⁽¹⁾, роль же ингибиторов сводится к обрыву цепной реакции окисления.

А. С. Кузьминский ⁽²⁾ объясняет механизм защитного действия ингибиторов тем, что перекисные радикалы каучука отрывают от молекул ингибитора наиболее подвижный водород, в результате чего образуется активный радикал ингибитора, который взаимодействует с активным же радикалом каучука и таким образом обрывает цепную реакцию окисления.

Экспериментальная часть

Известно, что введение в бензольное кольцо замещающих групп изменяет подвижность его водородов. Так, по опытам изотопного обмена введение метильной группы в бензол замедляет скорость обмена водорода в кольце в среднем в 4 раза, при этом в толуоле в первую очередь обменивается атом водорода метильной группы. Водород введенной метильной группы обменивается в тех же условиях в 50 раз скорее водорода в ароматическом кольце толуола.

Сравнение подвижности водорода в нафталине и в 1,2,3,4-тетрагидронафталине или тетралине по данным константы скорости изотопного обмена показало, что 4 атома водорода в α -метиленовых группах гидрированного кольца тетралина примерно в 100 раз более подвижны, чем в ароматическом кольце этого углеводорода ⁽³⁾.

Всякое введение заместителей и изменение положения их в молекуле приводит к изменению полярности соединения и подвижности водорода. Изменение подвижности водорода в молекуле органического соединения объясняется эффектом σ , π -сопряжения ⁽⁴⁾ или изменением электронной плотности в С—Н-связях, в то же время изменение электронной плотности приводит и к изменению положения центров тяжести электрических полей молекул или к изменению их полярности.

Заслуживает внимания тот факт, что большинство ингибиторов окисления являются полярными соединениями, поэтому, наряду с цепным механизмом окисления, например каучука, не исключена возможность ⁽⁵⁾ экранирования двойных связей полимера сольватно-связываемыми полярными молекулами ингибитора, что в свою очередь может тормозить реакцию окисления.

Подойти к объяснению механизма действия ингибиторов в процессе окисления каучука и других веществ кислородом легче будет

при учете действия не отдельно взятого ингибитора, а путем изучения действия определенной группы веществ с закономерно изменяемой структурой, или по изменению положения вводимых в молекулу замещающих групп, или по изменению природы этих групп и, наконец, по изменению того и другого.

В качестве окисляемого вещества нами взят дипентен, который структурно является простейшим продуктом полимеризации изопрена, являющегося мономером натурального каучука, а потому дипентен может в известной мере служить моделью каучука при изучении процесса окисления.

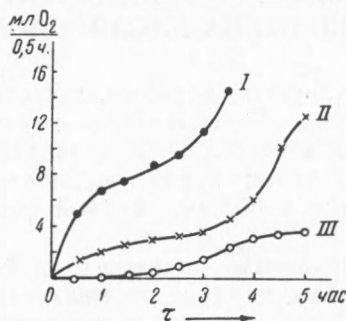


Рис. 1. Влияние вторичных аминов на скорость окисления дипентена. I — неозон-Д; II — неозон-А; III — оксинеозон-Д

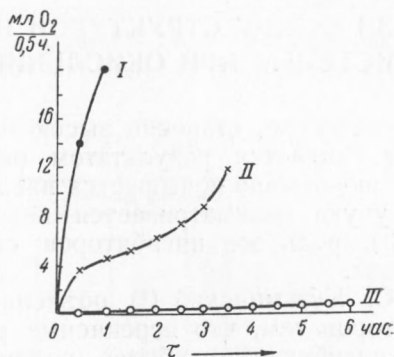
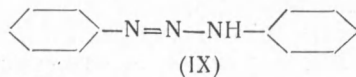
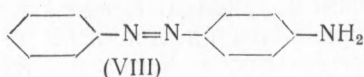
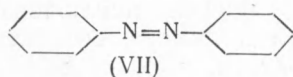
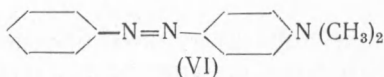
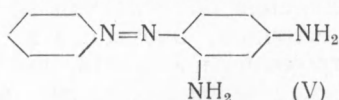
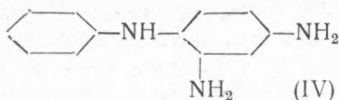
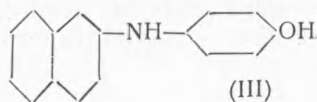
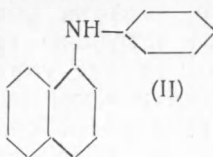
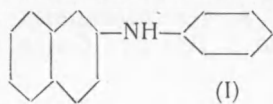


Рис. 2. Влияние ингибиторов на скорость окисления дипентена. I — α -нафтиламин; II — β -нафтол; III — пирокатехин

В качестве ингибиторов окисления дипентена были исследованы вторичные амины, диамины, азосоединения. Неозон-Д был взят для сравнения как ингибитор, который наиболее часто применяется в промышленности. Ингибированное окисление дипентена было проведено молекулярным кислородом в полувакуумной цельнопаянной установке, состоящей из ртутного манометра, резервуара и бюретки для кислорода и реакционного сосуда для окисления.

Опыты по окислению производились при температуре 80° и постоянном давлении кислорода 753 мм рт. ст. ПротивООкислители вводились в дипентен в количестве от 0,5 до 3 ммол. на 1 моль дипентена.



Скорость окисления контролировалась количеством кислорода в миллилитрах, поглощенного 5 г дипентена за определенные промежутки времени.

Данные опытов по окислению дипентена с добавками ингибиторов представлены на рис. 1, 2, 3 и 4.

Сравнивая защитные свойства вторичных аминов: фенил- β -нафтил-амина (I) или неозона-Д, фенил- α -нафтиламина (II) или неозона-А и *n*-оксифенил- β -нафтиламина (III) или оксинеозона-Д (рис. 1), мы видим, что они проявляют различную активность против окисления дипентена.

В присутствии неозона-Д кислород поглощается с большей скоростью, чем в присутствии оксинеозона-Д. Можно полагать, что более высокие защитные свойства оксинеозона-Д обусловлены наличием в молекуле последнего, наряду с иминной группой, гидроксильной группы, которая увеличивает полярность молекулы ингибитора. Полярность же как указывает ряд авторов ⁽⁶⁾, влияет на подвижность водорода в молекуле и тем на активность ингибиторов. *n*-Окси-фенил- β -нафтиламин оказывает больший ингибиционный эффект, чем фенил- β -нафтиламин, и при окислении каучука ⁽²⁾.

Неозон-А отличается более высокой активностью по сравнению с неозоном-Д. Эти два ингибитора отличаются между собой положением иминной группы (NH) в молекуле. Наши опыты по окислению дипентена показывают, что α -положение группы NH (неозон А) повышает защитные свойства ингибитора по сравнению с β -положением группы NH (неозон-Д).

Как показывает рис. 2, α -нафтиламин — менее эффективный ингибитор окисления дипентена, нежели β -нафтол, что согласуется с ранее полученными нами данными по ингибированному окислению растворов каучука «светлый креп» ⁽⁷⁾. Эффективность β -нафтола как ингибитора окисления каучука была значительно выше таковой β -нафтиламина. Таким образом, как при окислении каучука, так и при окислении дипентена β -нафтол, содержащий более полярную окси-группу, проявляет и более высокие противоокислительные свойства по сравнению с α -нафтиламином, содержащим менее полярную группу — NH₂.

Исследование ингибиционных свойств азосоединений, аминоксоединений (оксина), неозона-Д и др. было проведено в термостатированной (80°) «утке», соединенной с бюреткой, наполненной кислородом, и масляным манометром, при постоянном ее взбалтывании.

Проведенные таким образом опыты (см. рис. 3) по исследованию защитных свойств 2,4-диаминодифениламина (IV) или оксина, 2,4-диаминоазобозола (V) или хризоидина и фенил- β -нафтиламина (I) или неозона-Д показали, что при 0,5 ммол. на моль дипентена наибольшую ингибиционную активность проявляет оксин, более низкую хризоидин.

Различная активность оксина и хризоидина может быть обусловлена различной природой групп, связывающих ядра бензола. Два ядра бензола в молекуле оксина связаны иминной группой, в молекуле же хризоидина эти ядра связаны азогруппой. Следовательно, более высокая эффективность оксина связана с наличием иминной группы. Неозон-Д, содержащий группу NH, тоже при данных условиях окисления дипентена проявляет более высокие ингибиционные свой-

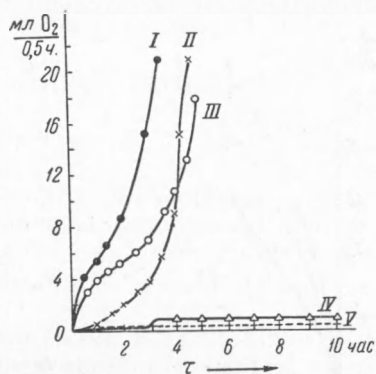


Рис. 3. Влияние диаминов на скорость окисления дипентена. При введении 0,5 ммол/моль дипентена. I — хризоидин; II — оксин и III — неозон-Д. При введении 3,0 ммол ингибитора на моль дипентена: IV — оксин и V — хризоидин

ства, нежели хризоидин. При 3 ммол. ингибитора на моль дипентена имеет место индукционный период в течение более 10 час. в присутствии как оксина, так и хризоидина.

Что касается противоокислительных свойств взятых нами для исследования азосоединений, то, как показывает рис. 4, они проявляются в различной степени.

Диметиламиноазобензол (VI), азобензол (VII), внесенные в дипентен в количестве 1 ммоль, при 80° практически не ингибируют окисление дипентена. Незначительно задерживают окисление *n*-аминобензол (VIII)

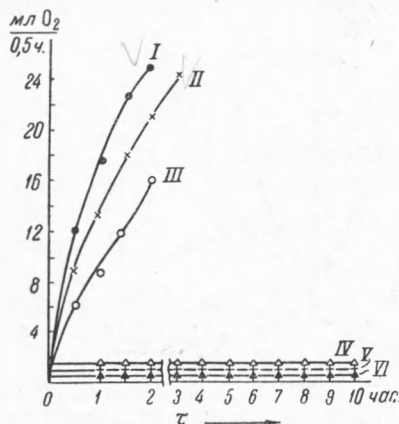


Рис. 4. Влияние ингибиторов групп азосоединений на скорость окисления дипентена: I — без добавок; II — *n*-аминоазобензол; IV — хризоидин; V — неозон-Д; VI — пирогаллол (V и VI взяты для сравнения)

пирокатехин > неозон-А > неозон-Д > β-нафтол > α-нафтиламин. Хинолин и аминопиридин при взятых условиях не являются ингибиторами окисления в отношении дипентена.

Таким образом, защитное действие ингибиторов в процессе окисления зависит от структурных особенностей их молекул, а последние определяют подвижность атомов водорода в молекулах ингибиторов и их полярность. Первый фактор согласно цепному механизму окисления, способствует образованию из молекул ингибитора активных радикалов, обрывающих цепной процесс окисления, второй фактор может способствовать⁽⁵⁾ экранированию двойных связей, уязвимых полярных участков молекулы окисляемых веществ, и тем параллельно тормозить окислительный процесс.

Институт химии
Академии наук БССР

Поступило
5 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. B. Morgan, W. J. S. Naunton, Rubber. Techn. Confer., London, № 69 (1938).
- ² А. С. Кузьминский, А. Г. Ангерт, ДАН, 82, № 5 (1952).
- ³ А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, З. П. Миклухин, ЖФХ, 28, 968 (1950); Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн, ЖФХ, 28, № 1, 11, 14 (1954).
- ⁴ А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, ЖФХ, 28, № 1, 3 (1954).
- ⁵ Н. Ф. Ермоленко, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 182; И. Н. Ермоленко, М. И. Мазель, Н. Ф. Ермоленко, ДАН, 89, № 3 (1953); Н. Ф. Ермоленко, Уч. зап. Белорусск. гос. ун-ва, сер. хим., в. 20 (1954).
- ⁶ А. С. Кузьминский, Колл. журн., 10, № 3 (1948); 10, № 1 (1948); А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, Докл. VI конф. по высокомолекулярным соединениям, 1949, стр. 117.
- ⁷ Е. Н. Новикова, Н. Ф. Ермоленко, Изв. АН БССР, № 5, 125 (1953).