

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА С ПЕРЕКИСЬЮ
БЕНЗОИЛА И ВЛИЯНИЕ О-БЕНЗОИЛ- N -ФЕНИЛ- N - β -
НАФТИЛГИДРОКСИЛАМИНА НА ОКИСЛЕНИЕ КАУЧУКА

Б. А. Догадкин, Э. Н. Беляева

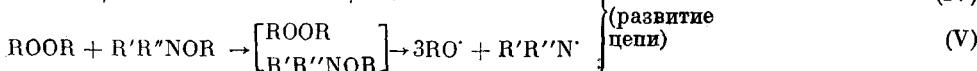
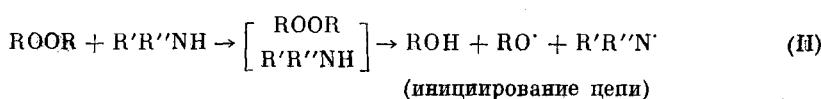
Фенил- β -нафтиламин (неозон Д, ФНА) является одним из наиболее распространенных антиоксидантов каучука и резины. Однако достаточно обоснованного представления о механизме ингибирующего действия этого вещества до настоящего времени не имеется. Принимается, что водород иминной группы ФНА присоединяется к активным кислородсодержащим радикалам каучука, в результате чего обрывается окислительная цепь. Исходя из этого положения, можно считать, что активность ингибитора возрастает с увеличением подвижности водородного атома иминной группы [1].

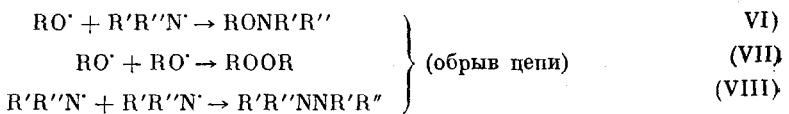
Нами получены данные о взаимодействии фенил- β -нафтиламина с перекисью бензоила (ПБ), которые представляют несомненный интерес для выяснения действия ФНА как ингибитора окисления. Реакцию между ФНА и ПБ осуществляли при комнатной температуре в эфирном растворе при молярных соотношениях 1 : 1 и 2 : 1. После слияния растворов реагентов появляется сначала коричневое, затем темно-фиолетовое окрашивание, свидетельствующее о протекании реакции. Наблюдается разогревание смеси, причем главный период реакции длится 10—20 мин. По аналогии с реакциями, изученными Гамбарьянном [2], процесс приводит к образованию бензойной кислоты и О-бензоил- N -фенил- N - β -нафтилгидроксиламина (БФНГА) по схеме:



где R' — фенил- и R'' — нафтил-группа.

Если реакция между ПБ и ФНА протекает при соотношении 1 : 1, то никаких других веществ кроме бензойной кислоты и БФНГА в реагирующей смеси не обнаруживается. При соотношении 2 : 1 реакция приводит к выделению бензойной кислоты в количествах, больших, чем то соответствует уравнению реакции (I). Поэтому предполагается, что реакция в обоих случаях представляет цепной радикальный процесс, идущий по следующей схеме:





где R — C₆H₅CO, R' — C₆H₅ и R'' — C₁₀H₇.

При равномолярном соотношении реагирующих веществ реакции (VII) и (VIII) выражены в слабой степени, поэтому брутто-реакция подчиняется стехиометрии уравнения (I). При избытке перекиси бензоила радикалы RO[·] акцептируют водород из растворителя, что приводит к дополнительному образованию бензойной кислоты.

Полученный нами БФНГА вызывает, аналогично ФНА, эффект структурирования (вулканизации) каучука при одновременном действии ПВ и сероводорода. В связи с этим можно было предполагать, что указанное соединение способно также принимать участие в радикальных процессах окисления каучука.

Действительно, как видно из рис. 1, БФНГА, будучи введенным в каучук в количестве 1%, является сильным ингибитором окисления каучука. Индукционный период в присутствии указанного соединения более чем в три раза превышает индукционный период, вызываемый действием ФНА. Эффект действия БФНГА зависит от концентрации его в каучуке; при малом содержании (до 0,05%) наблюдается ускоряющее действие этого соединения на процесс окисления каучука (рис. 2).

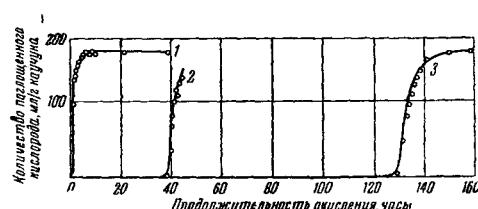


Рис. 1

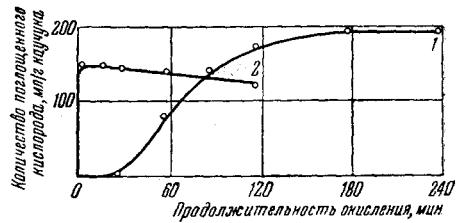


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика окисления натурального каучука при 140°: в отсутствие ингибитора (1), в присутствии 1% ФНА (2) и в присутствии 1% БФНГА (3)

Рис. 2. Кинетика окисления натурального каучука при 140°: в отсутствие ингибитора (1), и в присутствии 0,05% БФНГА (2)

Таким образом, БФНГА, не взирая на отсутствие в его молекуле иминного водорода, является более сильным ингибитором окисления, чем ФНА. Ингибирующее действие его, по-видимому, связано с сравнительно легким распадом на радикалы, реагирующие затем с активными кислородсодержащими полимерными радикалами. Возможно также, что в соответствии со схемой Бузера и Хаммонда [3] имеет место образование промежуточного радикал-комплекса, в котором полимерный кислородсодержащий радикал присоединяется к аминному азоту, обладающему парой свободных электронов. И в том и в другом случае обрывается цепь окисления каучука.

Мы склонны допустить, что производные гидроксилиамина, аналогичные БФНГА, могут образовываться при окислении каучука в присутствии ФНА в результате взаимодействия последнего со стабильными перекисями каучука или низкомолекулярных соединений, образующихся в резиновой смеси. В таком случае будет наблюдаться переход ФНА в еще более активную, с точки зрения ингибиции окислительных процессов, форму. Такой процесс будет естественным образом сказываться на кинетике окисления каучука и резины.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Тезисы симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1957.
2. С. Гамбарьян, Ber., 42, 4004, 1909; 60, 390, 1920.
3. С. Е. Boozeg, G. S. Hammon d, J. Am. Chem. Soc., 76, 3861, 1954.

THE INTERACTION OF PHENYL- β -NAPHTHYLAMINE WITH BENZOYL PEROXIDE AND THE EFFECT OF O-BENZOYL-N-PHENYL-N- β -NAPHTHYL-HYDROXYLAMINE ON THE OXIDATION OF RUBBER

B. A. Dogadkin, E. N. Belyaeva

S u m m a r y

On interaction of benzoyl peroxide and phenyl- β -naphthylamine in ratios of 1 : 1 and 2 : 1 in ether solution benzoic acid and O - benzoyl-N-phenyl-N- β - naphthyl-hydroxylamine are formed. The latter in optimal concentration is a strong inhibitor of oxidation rubber, whereas in weak concentrations it accelerates this process.