

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

1969

№ 7

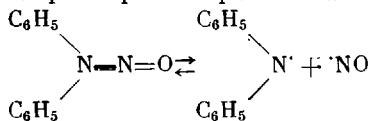
УДК 678.028

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
N-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА В УСЛОВИЯХ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

***Б. А. Догадкин, А. В. Добротылова, С. П. Лякина,
В. М. Казакова***

Для борьбы с явлением преждевременной вулканизации в резиновые смеси вводят различные замедлители вулканизации. Одним из наиболее эффективных замедлителей вулканизации является N-нитрозодифениламин (N-НДФА).

Как известно, N-НДФА при нагревании разлагается с образованием радикалов [1]



Эти радикалы могут взаимодействовать с радикалами, возникающими в резиновой смеси при вулканизации (серы, полимера, ускорителя), и таким образом замедлять процесс вулканизации. Предполагалось, что замедление процесса подвулканизации достигается именно вследствие появления в системе радикала окиси азота ($\cdot\text{NO}$), который достаточно активен, чтобы реагировать с радикалами, образующимися в резиновой смеси при подвулканизации. Было показано, что при вулканизации в атмосфере чистой окиси азота резко уменьшается скорость присоединения серы к полимеру, хотя полное подавление этого процесса не достигается [2].

N-НДФА и продукты его разложения сами по себе не вызывают деструкции полимера, но они могут взаимодействовать с радикалами полимера и этим способствовать деструкции молекулярных цепей полимера [3].

Дифенилазотный радикал, образующийся при термическом разложении N-НДФА, должен ускорять процесс вулканизации, поскольку тетрафенилгидразин (ТФГ), который при разложении дает два дифенилазотных радикала, существенно ускоряет процесс вулканизации; при этом кинетика присоединения серы выражается S-образной кривой [4].

Из изложенного следует, что по мере нагревания активность N-НДФА как замедлителя подвулканизации должна была бы падать, так как $\cdot\text{NO}$ при нагревании удаляется. Для проверки этого предположения N-НДФА нагревали в сухом виде в токе аргона при 120° в течение различного времени и исследовали полученные продукты разложения в качестве замедлителей подвулканизации. Испытания проводили на резиновых смесях, приготовленных на основе натурального каучука (смокед-шитс) по следующему рецепту (вес. ч.): НК — 100; неозон Д — 1; сантокюр — 0,5; сера — 2,5; окись цинка — 5; стеариновая кислота — 3. N-НДФА и продукты его нагревания вводили в количестве 1 вес. ч. По мере нагревания N-НДФА не только не теряет свойств антискорчинга, но действие его как замедлителя подвулканизации увеличивается (рис. 1). Скорость присоединения серы при этом уменьшается и сохраняется S-образный характер кривой.

Для более полного удаления окиси азота N-НДФА нагревали в течение 48 час. при 120° в атмосфере аргона; однако полного разложения N-НДФА не было достигнуто: цветная реакция на $\cdot\text{NO}$ показала, что все время происходило выделение $\cdot\text{NO}$.

Образовался коричневый смелообразный продукт, который по содержанию азота приближался к дифениламину (ДФА). Этот продукт также

обладал свойствами замедлителя подвулканизации, причем эти свойства были не ниже, чем у исходного N-НДФА. То же самое наблюдалось при нагревании N-НДФА в растворителе и при последующем введении полученных продуктов в резиновую смесь. Представляло интерес провести сравнение продуктов термического разложения N-НДФА и ТФГ, так как в обоих случаях образуется дифенилазотный радикал. Продукты термического разложения ТФГ получили в тех же условиях, как и N-НДФА; было

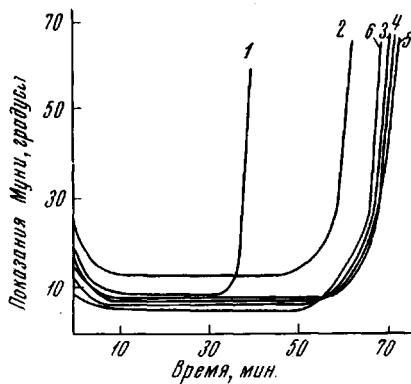


Рис. 1

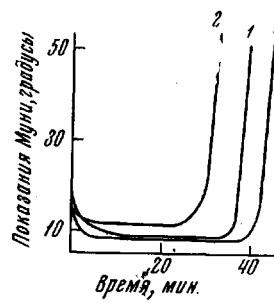


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продуктов нагревания N-НДФА на стойкость резиновых смесей к подвулканизации:

1 — контрольная смесь; 2 — то же + исходный N-НДФА; 3—6 — то же + продукт нагревания N-НДФА в течение 2, 4, 8 и 12 час. соответственно

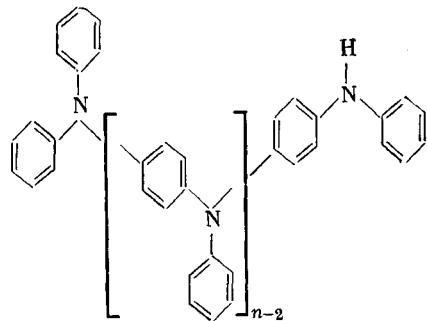
Рис. 2. Влияние ТФГ и продуктов его нагревания на склонность резиновых смесей к подвулканизации:

1 — контрольная смесь; 2 — то же + исходный ТФГ; 3 — то же + продукт нагревания ТФГ в течение 2 час.

установлено, что они также являются замедлителями вулканизации, в отличие от исходного ТФГ (рис. 2).

Таким образом, можно считать, что дифенилазотные радикалы, которые образуются в первый момент разложения, или продукты их дальнейшего взаимодействия вызывают замедление процесса подвулканизации.

В работе Муссо [5] было проведено изучение продуктов разложения ТФГ в кипящем толуоле. Установлено, что при разложении ТФГ образуется 33—38 % дифениламина и $\approx 63\%$ продуктов, представляющих собой смесь полимергомологов дифенилазотного радикала с коэффициентом полимеризации до $n = 5$.



ДФА ускоряет процесс вулканизации; следовательно, замедление процесса подвулканизации происходит под действием продуктов полимеризации дифенилазотного радикала. Возможно, что при разложении N-НДФА дифенилазотный радикал претерпевает те же превращения, что и при разложении ТФГ.

Для качественного исследования продуктов, образующихся при разложении N-НДФА, был применен метод адсорбционной тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем сорбента. В качестве сорбента использовали окись алюминия III активности по Брокману. При подборе соответствующей системы растворителей удалось отделить продукты термического разложения N-НДФА от неизменившегося исходного N-НДФА. По мере увеличения времени нагревания N-НДФА от 30 мин. до 12 час. интенсивность пятна, соответствующего исходному N-НДФА, падает, а интенсивность пятна, соответствующего продукту его термического раз-

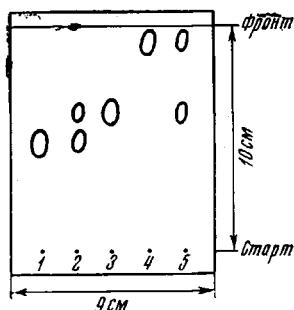


Рис. 3. Хроматограмма разделения продуктов термического разложения N-НДФА и ТФГ на слое оксида алюминия

Система растворителей: смесь гексана и бензола (1 : 2); 1 — исходный N-НДФА; 2 — продукт нагревания N-НДФА в течение 4 час. при 120°; 3 — исходный ДФА; 4 — исходный ТФГ; 5 — продукт нагревания ТФГ в течение 4 час. при 120°

ложения, увеличивается. Было также проведено хроматографическое разделение продуктов термического разложения ТФГ и получена сравнительная хроматограмма: N-НДФА исходного, N-НДФА, нагревавшегося в течение различных периодов времени; ДФА исходного; ТФГ исходного и ТГФ, нагревавшегося различные промежутки времени при 120° (рис. 3). Продукты разложения N-НДФА и ТФГ имеют одинаковые значения $R_f = 0,65$, форму и цвет пятен при системе растворителей гексан + бензол (1 : 2).

Для ДФА в этих условиях получено значение $R_f = 0,68$. Это позволяет говорить об идентичности продуктов термического разложения ТФГ и N-НДФА и о том, что они по своей природе близки к ДФА.

Для исследования качественных изменений, происходящих с N-НДФА при нагревании его при 120° в токе аргона, были сняты ИК-спектры исходного N-НДФА и продуктов его нагревания в течение 30 мин.; 2; 4; 8 и 12 час. Было обнаружено, что появляется новая полоса 880 см^{-1} в спектрах продуктов разложения N-НДФА, которую относят к внеплоскостному деформационному колебанию N—H-связи [6]; при увеличении времени нагревания N-НДФА интенсивность этой полосы в спектре увеличивается. Происходит увеличение интенсивности полосы 1600 см^{-1} и появляется плато до 1640 см^{-1} ; эти изменения можно отнести за счет появления пара-замещенных бензольных колец. Происходит рост интенсивности полос 1320 и 1290 см^{-1} , соответствующих симметричным и асимметричным колебаниям C—N-связи [7]; это, вероятно, связано с увеличением содержания C—N-связи вследствие появление азота, связанного с тремя бензольными кольцами.

Кроме того, обнаружена новая полоса при 1390 см^{-1} , которую можно отнести за счет появления группировки $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}^+$; уменьшается интенсивность полос в области 400 — 500 см^{-1} , соответствующих монозамещенным бензольным кольцам [7]. Полоса 1450 см^{-1} , которую относят к группировке $>\text{N} - \text{NO}$, все время сохраняется,



Рис. 4. Спектр ЭПР продукта нагревания N-НДФА при 120°

однако интенсивность ее уменьшается по мере нагревания N-НДФА [8]. Изменения в ИК-спектрах позволяют предположить, что дифенилазотные радикалы, образующиеся при разложении N-НДФА, взаимодействуют между собой с образованием структур, подобных тем, которые возникают при термическом разложении ТФГ [5].

Продукты разложения N-НДФА исследовали методом ЭПР и установили, что они дают характерные синглетные сигналы, присущие поликристаллическим свободным радикалам. Продукты разложения сохраняют свойства стабильных радикалов в течение очень длительного времени хранения: образцы проверяли через год после хранения в лаборатории в обычных условиях на воздухе.

По мере увеличения продолжительности нагревания образцов до 8 час. интенсивность сигнала возрастает, что соответствует увеличению концентрации свободных радикалов. Это хорошо согласуется и с данными изменения вязкости по Муни.

Для выяснения строения радикала исследовали кислотные растворы продуктов нагревания N-НДФА в среде инертного газа; в результате был получен спектр ЭПР, в котором разрешилась сверхтонкая структура из пяти линий (рис. 4). При рассмотрении этого спектра можно сделать вывод, что образующийся стабильный радикал не является дифенилазотным [9], как предполагали ранее; он содержит два атома азота, которые, возможно, соединены с бензольным кольцом в *пара*-положении относительно друг друга. Подобные спектры ЭПР дают и продукты разложения ТФГ. Продукты разложения ТФГ также являются стабильными радикалами, которые устойчивы на воздухе в течение длительного периода времени.

Все проведенные исследования дают возможность считать, что при разложении N-НДФА образуются, кроме NO, радикалы полимерного типа, которые представляют собой продукты последующих превращений дифенилазотных радикалов и которые также вызывают замедление процесса подвулканизации.

Выводы

1. N-нитрозодифениламин (N-НДФА) при 120° разлагается с выделением NO и образованием продуктов, которые обладают свойствами замедлителей вулканизации.

2. На основании исследования спектров ЭПР установлено, что продукты термического разложения N-НДФА являются стабильными радикалами, устойчивыми при длительном хранении на воздухе.

3. Тетрафенилгидразин (ТФГ) ускоряет вулканизацию каучука. Продукты термического разложения ТФГ являются также стабильными радикалами и замедляют вулканизацию при 120°.

4. Структура продуктов термического разложения N-НДФА подобна структуре продуктов термического разложения ТФГ. Образование этих продуктов происходит вследствие взаимодействия дифенилазотных радикалов между собою. Предлагается схема строения этих соединений.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. Б. А. Догадкин, А. В. Добромуслов, О. Н. Беляцкая, Полимеры, Изд-во МГУ, 1965.
3. О. Н. Беляцкая, Б. А. Догадкин, А. В. Добромуслов, Л. А. Томилина, Высокомолек. соед., 5, 164, 1963.
4. Б. А. Догадкин, А. В. Добромуслов, О. Н. Беляцкая, Высокомолек. соед., 3, 1572, 1961.

5. H. Musso, Chem. Ber., **92**, 2881, 1959.
 6. M. A. Салимов, В. М. Татевский, Докл. АН СССР, **112**, 890, 1957.
 7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963
 8. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
 9. M. K. Das, A. V. Patankar, B. Venkataraman, Arch. Sci., **13**, 259, 1960.
-

THERMAL DEGRADATION OF N-NITROZODIPHENYLAMINE UNDER THE CONDITIONS OF VULCANIZATION

B. A. Dogadkin, A. V. Dobromyslova, S. P. Lyakina, V. M. Kazakova

Summary

Products of thermal degradation of N-nitrozodiphenylamine (N-NDPA) acting as the retarder of pre-vulcanization have been studied. They are resin-like compounds with the same retarding effect at N-NDPA, which are formed in the result of reactions of diphenylnitrogen radicals formed at N-NDPA degradation. According to the infrared spectra and to the data of thin-layer chromatography their structure is similar to the products of tetraphenylhydrazine thermal degradation. Both compounds are stable free radicals as shown by ESR.