

УДК 546.214

**СОПОСТАВЛЕНИЕ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА
С АНТИОЗОНАНТАМИ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ
С ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ИХ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ**

***A. M. Липкин, A. E. Гринберг, Я. А. Гурвич,
Л. К. Золотаревская, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заинов***

Настоящая работа посвящена изучению скорости реакции взаимодействия различных соединений с озоном. N-Замещенные *n*-фенилендиамины известны как высокоэффективные антиозонанты (АН) и находят широкое применение в резиновой промышленности. Однако эти соединения сильно окрашивают резины и по этой причине не могут быть использованы для защиты белых и цветных резин. В отличие от ароматических аминов N-замещенные тиомочевины и некоторые сульфиды фенолов не окрашивают резину и в то же время проявляют свойства АН [1, 2].

Существуют различные предположения о механизме действия АН [3—6]. Одним из них является конкуренция реакций озона с полимерным веществом и химическим АН [3]. Котани с сотр. [7] изучали АН класса ароматических аминов и обнаружили корреляцию между реакционной способностью атома азота и способностью этих АН защищать растворы полимера от деструкции при действии озона. Ватанабе и др. [8] показали, что чем выше скорость расхода производных тиомочевины при постоянном количестве пропускаемого озона, тем лучше они действуют как АН.

Однако все приведенные наблюдения являются лишь косвенными аргументами в пользу высказанного предположения. Численные значения скоростей реакции озона с АН и полимерами в литературе отсутствуют.

Из ранее опубликованных работ известно, что первой стадией реакции озона со вторичными аминами является образование нитроксильного радикала, концентрация которого в системе зависит от отношения скоростей его образования и расходования, и что стехиометрический коэффициент реакции озона с N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамином равен трем. Причем скорость присоединения первых двух молекул озона намного пре-восходит скорость присоединения третьей. После того, как N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин прореагировал с двумя молями озона, его защитное действие прекращается [9, 10].

Представлялось интересным изучить скорость реакции озона с различными типами соединений, являющихся АН, и сопоставить константы скорости с эффективностью действия этих соединений.

Экспериментальная часть

В соответствии с поставленной задачей был синтезирован ряд соединений (табл. 1), физико-химические константы которых соответствовали литературным данным [11—13]. Эти вещества использовали в качестве АН и в реакциях с озоном.

Озонирование изученных соединений в растворе четыреххлористого углерода проводили смесью озона с кислородом. Схема установки, на которой осуществлялись получение озона и озонирование, показана на рис. 1. Кислород из баллона (1) через поплавковый ротаметр (2) поступал в озонатор (3), представляющий собой два кон-

центрических металлических электрода с помещенной между ними стеклянной трубкой. Пройдя зону тлеющего разряда озонированный кислород поступал в барботажный реактор (4), после которого струя газа направлялась в проточную кювету с кварцевыми окнами, помещенную на пути светового луча спектрофотометра СФ-4А (5); длина оптического хода 100 мк.

Такая схема позволяла непрерывно следить за изменением концентрации озона по изменению оптической плотности газового потока при $\lambda = 254$ и 290 мк для малых и больших концентраций озона ($[O_3] = 5,5 \cdot 10^{-6}$ и $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно).

О взаимодействии изучаемых АН с озоном в растворе четыреххлористого углерода судили по изменению концентрации озона на входе и выходе из реактора; продукты озонолиза изучали с помощью УФ- и ИК-спектроскопии, а также газожидкостной хроматографии.

Активность соединений в качестве АН изучали в резинах следующего состава (вес.ч.): НК — 100; стеарин — 0,5; альтакс — 0,7; окись цинка — 5,0; сера — 3,0. АН вводили в смесь в эквимолярных дозировках ($8,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг). Озоностойкость вулканизатов определяли в озонной камере в статических условиях при деформации 20% и концентрации озона $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. За критерий оценки защитного действия АН было принято время до появления трещин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены характерные кривые взаимодействия озона с метилолеатом и N-бутил-N',N'-дибутилмоночевиной (ТБТМ).

Площадь, ограниченная снизу линией зависимости содержания озона на выходе из реактора, а сверху — концентрацией озона на входе, эквивалентна расходу озона на взятое количество вещества. Отсюда можно вычислить стехиометрический коэффициент реакции, поскольку скорость потока газа, концентрация озона и количество вещества известны. Метилолеат реагировал с 1 молем озона (рис. 2, кривые 2), а ТБТМ — с 2 молями (рис. 2, а и б соответственно, кривые 3 и 1). На кривой 1 рис. 2, а представлен характер насыщения чистого растворителя озоном.

При исследовании зависимости оптической плотности газовой смеси на выходе из реактора от времени было обнаружено, что при $\lambda = 290$ мк форма кривой (кривая 1, рис. 2, б) отличается от той, которая наблюдалась при $\lambda = 254$ мк (кривая 3, рис. 2, а). С помощью УФ-спектроскопии и химических методов было установлено, что в процессе реакции ТБТМ с озоном выделяется сернистый газ, который и обуславливает появление максимума на кривой.

Анализ продуктов реакции ТБТМ с озоном методом ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии показал, что после присоединения 1 моля озона образовывалась трибутилмоночевина, которая при дальнейшем озонировании превращалась в бутилизоцианат и ряд неидентифицированных продуктов [13].

Скорость первой стадии реакции АН с озоном очень велика, и измерить ее непосредственно по изменению концентрации озона на выходе из реактора, как это было сделано для олефина, не удалось. Поэтому был разработан специальный метод, основанный на измерении относительной скорости конкурентных реакций ТБТМ и олефина с озоном при их совместном присутствии в растворе. В этих опытах был использован метилолеат, обладающий низкой летучестью и инертный по отношению к продуктам озонолиза ТБТМ. В процессе реакции метилолеата с озоном выделение газообразных продуктов, поглощающих при длине волны 290 мк, не наблюдалось (кривая 1, рис. 2, б). Константа скорости этой реакции, вычисленная по изменению концентрации озона на выходе из реактора, равна $1 \cdot 10^{-6}$ л/моль·сек [13].

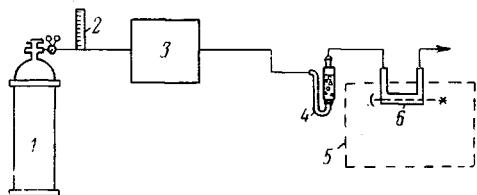


Рис. 1. Схема установки для озонирования
(см. текст)

Как упомянуто выше, при пропускании струи озонированного кислорода через раствор, содержащий ТБТМ, озон на первой стадии поглощался полностью, а образующийся сернистый газ частично накапливался в растворе и частично уносился газовым потоком и регистрировался спектрофотометрически. После введения в раствор олефина подаваемый в систему озон реагировал с обоими компонентами одновременно, причем доля озона, приходящаяся на реакцию с ТБТМ, уменьшалась. Соответственно уменьшалось количество сернистого газа на выходе из реактора, т. е. высота максимума на кривой 1 рис. 2, б понижалась.

На рис. 3 показана зависимость оптической плотности газовой смеси на выходе из реактора от концентрации олефина в различные моменты времени.

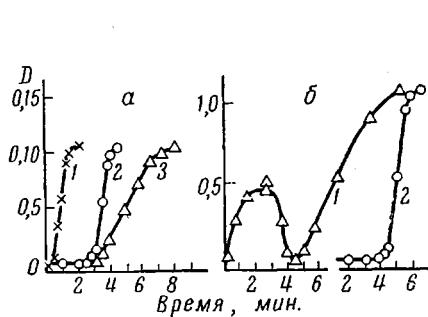


Рис. 2

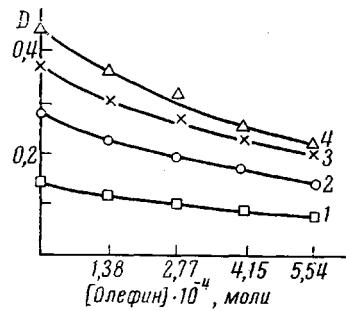


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость оптической плотности газовой смеси на выходе из реактора от времени:

а: $[O_3]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $v = 120$ мл/мин, $\lambda = 254$ мкм: 1 — чистый CCl_4 , 2 — раствор метилолеата в CCl_4 ($6 \cdot 10^{-5}$ моль/л), 3 — раствор ТБТМ в CCl_4 ($6 \cdot 10^{-5}$ моль/л); б: $[O_3]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $v = 120$ мл/мин, $\lambda = 290$ мкм: 1 — раствор ТБТМ в CCl_4 ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 2 — раствор метилолеата в CCl_4 ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Рис. 3. Зависимость оптической плотности газовой смеси на выходе из реактора от концентрации олефина в различные моменты времени ($[TBTM] = 4,1 \cdot 10^{-6}$ моль, $[O_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $v = 120$ мл/мин, $\lambda = 290$ мкм): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4 мин.

мени. Измерение величины депрессии оптической плотности позволяет вычислить константу скорости первой стадии реакции ТБТМ с озоном. Вычисление константы скорости проводили по формуле [13]

$$k_1 = k_3 \frac{\frac{[olefin]'' - \frac{D'}{D''} [olefin]'}{[TBTM]} \cdot \left(\frac{D'}{D''} - 1 \right)}{[olefin] \cdot \left(\frac{D'}{D''} - 1 \right)},$$

где k_1 — константа скорости взаимодействия озона с ТБТМ; k_3 — константа скорости взаимодействия озона с олефином; $[TBTM]$ — начальная концентрация ТБТМ; D' и D'' — оптические плотности газовой смеси на выходе из реактора при соответствующих начальных концентрациях олефина $[olefin]'$ и $[olefin]''$.

После определения константы скорости реакции ТБТМ с озоном по выделению SO_2 в присутствии различных АН (диаминов, аминов и бисфенолсульфида) были найдены константы скорости этих соединений с озоном.

Предварительными опытами было установлено, что все исследуемые соединения в условиях эксперимента с сернистым газом не реагировали и при озонировании не выделяли летучих продуктов, поглощающих при длине волн 290 мкм. В приведенной выше формуле для определения константы скорости реакции ТБТМ с озоном вместо концентрации олефина вводили концентрацию исследуемого АН. Измеряя депрессию оптической плот-

ности газового потока на выходе из реактора и зная k_1 , можно вычислить константы взаимодействия озона с исследуемыми соединениями

$$k_a = k_1 \frac{[TBTM] \left(\frac{D'}{D''} - 1 \right)}{[AH]'' - \frac{D'}{D''} [AH']},$$

где k_a — константа скорости взаимодействия озона с исследуемым АН, D' и D'' — оптические плотности газовой смеси на выходе из реактора при соответствующих начальных концентрациях антиозонанта $[AH]'$ и $[AH]''$.

Результаты определения констант скоростей реакции с различными АН и эффективности АН в резине по времени до появления трещин на поверхности образцов представлены в табл. 1. У всех представленных АН увеличение константы скорости сопровождается увеличением времени защитного действия. Эта же закономерность соблюдается и при сравнении АН разных классов. Исключение составляет трибутилтиомочевина, которая сравнительно медленно реагирует с озоном, но характеризуется длительным защитным действием. Возможно, что в этом случае играют роль и другие факторы, например способность накапливаться на поверхности или диф-

Таблица 1

Константы скорости взаимодействия исследованных соединений с озоном и эффективность их защитного действия как АН в резине

Название	Формула	Время до появления трещин, мин.	$(k \cdot 10^4) + 15\%$, 4, ячейка
N,N'-Ди-(n-октил)-n-фенилендиамин	<chem>C8H17Nc1ccc(cc1)NHC8H17</chem>	840	7
N,N'-Дизопентил-n-фенилендиамин	<chem>C6H11Nc1ccc(cc1)NHC6H11</chem>	870	8
N-Фенил-N'-изопропил-n-фенилендиамин	<chem>CC(C)c1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)Nc3ccccc3</chem>	500	7
N,N'-Ди- α -метилбензил-n-фенилендиамин	<chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)Nc3ccccc3</chem>	250	5
N- α -Метилбензиланизидин	<chem>CC(C)c1ccc(cc1)Nc2ccccc2</chem>	90	4
N-Бутил-N,N'-дивалилтиомочевина	<chem>CC(C)c1ccc(cc1)Nc2ccccc2C(C)c3ccccc3</chem>	790	2
2,2'-Тио-бис-(6-трет. бутил-4-метилфенол)	<chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1)S(c2ccc(cc2)O)c3ccc(cc3)C(C)c4ccccc4</chem>	100	0,5
Метилолеат	<chem>CCOC(=O)CCCC=CH(CC)c1ccccc1</chem>	80 *	1

* Время до появления трещин в контрольном образце без АН.

фундировать к ней с повышенной скоростью [14], которые не учтены в настоящей модели. При эксплуатации резиновых изделий относительная эффективность производных тиомочевины уменьшается, и в ряду других АН лучше согласуется с их реакционной способностью [2,15]. Имеющиеся в литературе сведения об относительной эффективности АН, полученные по различным методикам, удовлетворительно согласуются с последовательностью изменения определенных нами констант скоростей. Эти данные приведены в табл. 2, в которой соблюдается последовательность перечисления классов АН, принятая в табл. 1, а оценка эффективности приводится по пятибалльной шкале. До настоящего времени отсутствуют количественные критерии для сравнения эффективности различных АН. По-видимому, в их число должна входить и константа скорости реакции АН с озоном.

Из сопоставления данных табл. 1 и 2 видно, что чем выше константа скорости соединения, тем выше его эффективность.

На рис. 4. графически представлена зависимость относительной озонастойкости резин с АН и без него от отношения констант скоростей взаимодействия этого АН и олефина с озоном.

Рис. 4. Зависимость $\tau_a / \tau_k = f(k_a / k_{\text{ол}})$; номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1

с озоном. Кривая спрямляется в полулогарифмических координатах $\lg \frac{\tau_a}{\tau_k} = f \frac{k_a}{k_{\text{ол}}}$, где τ_a — время до появления трещин в вулканизате с АН, τ_k — время до появления трещин в контрольном вулканизате; k_a — константа скорости реакции озона с АН; $k_{\text{ол}}$ — константа скорости реакции озона с олефином. Эта зависимость не прямолинейна только вблизи равенства констант скоростей реакции озона с АН и олефином, т. е. для слабых АН, но хорошо согласуется с эффективностью сильных АН.

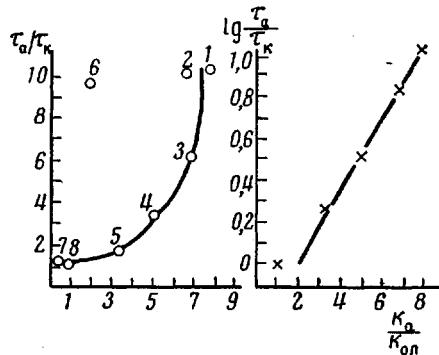


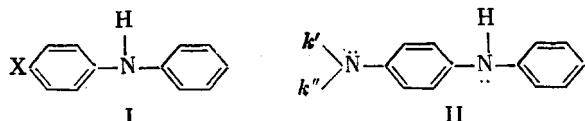
Таблица 2

Эффективность АН различного строения

АН	Эффективность
N,N'-Диалкил- <i>n</i> -фенилендиамин	Высшая
N-Фенил-N'-алкил- <i>n</i> -фенилендиамин	Высокая
Смешанные N,N'-диарил- <i>n</i> -фенилендиамины	Средняя
N-Замещенные <i>n</i> -алкоксианилины	Средняя
N-Замещенные тиомочевины	Низкая
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6-октилфенол)	Незначительная

На примерах первых пяти соединений, приведенных в табл. 1, нетрудно проследить некоторую закономерность в эмпирическом подборе наиболее эффективных соединений. Если взять за основу дифениламин (константа скорости его взаимодействия с озоном $2 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$) и считать, что скорость реакции будет определяться легкостью взаимодействия неподеленной пары электронов у атома азота с озоном, то наилучшего эффекта можно добиться, максимально увеличивая плотность электронов путем введения электроположительных заместителей в *n*-положение ароматического

кольца [1]



Естественно, что лучшим донором электронов является аминогруппа, обладающая неподеленной парой электронов (II), введение которой в *n*-положение увеличивает k_1 до $5-8 \cdot 10^8 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$.

Данные табл. 1 и рис. 4 хорошо согласуются с общей теорией индуктивного влияния заместителей, например алкильные заместители (более электроположительные) усиливают эффективность АН по сравнению с арильными (первые три соединения, табл. 2).

Из сказанного следует также, что для первичной оценки свойств вновь синтезированных соединений, применяемых как АН, может быть использована константа скорости их взаимодействия с озоном.

Выводы

1. Измерены константы скорости реакции взаимодействия озона с различными органическими азот- и серусодержащими соединениями, являющимися антиозонантами.
2. Установлено, что все изученные соединения, которые эффективны как антиозонанты, реагируют с озоном быстрее, чем олефин.
3. Показано, что увеличение константы скорости реакции озона с исследованными соединениями сопровождается увеличением эффективности их защитного действия.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Гринберг, Я. А. Гурвич, Л. К. Золотаревская, А. М. Липкин, *Антиозонанты для светлых резин*, ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ., 1969.
2. Е. А. Гринберг, Л. К. Золотаревская, Сб. № 2, Производство шин, РТИ и АТИ, ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ., 1969.
3. O. Lorentz, C. R. Parks, *Rubber Chem. and Technol.*, 36, 194, 201, 1963.
4. J. M. Buist, *Rubber Chem. and Technol.*, 28, 230, 1955.
5. W. D. England, *Rubber Chem. and Technol.*, 32, 1143, 1959.
6. Ю. С. Зуев, Ф. Ф. Кошелев, М. А. Отопкова, С. Б. Михалева, *Каучук и резина*, 1965, № 8, 12.
7. T. Kotani, Sh. Tanaka, N. Napeda, Sh. Jamashita, J. Furukawa, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 36, 795, 1963; *Chem. Abstrs.*, 61, 5880e, 1967.
8. T. Vatanabe, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 41, 605, 1968.
9. С. Д. Разумовский, Л. С. Баташев, Высокомолек. соед., A11, 588, 1969.
10. С. Д. Разумовский, А. Л. Бучаенко, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 183, 1106, 1968.
11. Г. Ф. Бебих, А. Е. Гринберг, Докл. АН СССР, 161, 1333, 1965.
12. А. Е. Гринберг, Т. А. Фришман, Э. С. Сорокин, Авт. свид. 188965; Бюлл. изобретений, 1966, № 23.
13. А. М. Липкин, С. Д. Разумовский, А. Е. Гринберг, Г. Е. Заиков, Я. А. Гурвич, Докл. АН СССР, 192, 127, 1970.
14. G. I. Hodgkinson, C. E. Kendall, Proceedings of the fourth Rubber Technology conference, London, 1962.
15. I. C. Ambeling, O. Lorentz, *Rubber Chem. and Technol.*, 36, 1535, 1963.

**CORRELATION OF THE RATE OF INTERACTION OF OZONE
AND ANTOIZONANTS IN MODEL SYSTEMS WITH THEIR
PROTECTIVE EFFICIENCY**

*A. M. Lipkin, E. A. Grinberg, Ya. A. Gurvich,
L. K. Zolotarevskaya, S. D. Razumovskii, G. E. Zaikov*
Summary

The protective efficiency (PE) of seven different antiozonants (AN) (substituted *p*-phenylenediamines, thioureas, etc.) has been studied and the rate constants of the reaction of ozone with AN in CCl_4 solution have been measured. Increase of the rate constant of this reaction is accompanied by increase of PE. The kind of dependence relating PE to the rate constant has been established.