Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2010 3) 403-407
~ ~ ~

УДК 541.64: 547.55

Антиоксидантная активность пространственно-затруднённых анилинов

Е.И. Лесик, Е.С. Семиченко,
А.В. Лесничев, В.Д. Ворончихин*
Сибирский государственный технологический университет,
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, д. 82 [1]

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

В работе исследована антиоксидантная активность N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилина в сравнении с промышленными антиоксидантами дифениламином и n-нитрозодифениламином (ПНДФА). Для оценки эффективности антиоксидантов использовались модельные системы – раствор гидроперекиси изо-пропилбензола в вазелиновом масле и пленки 1,4-цис-полиизопренового каучука СКИ-3. Показано, что N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилин при времени термоокислительного старения эластомеров до 2 ч при 100 °С обеспечивает меньшую скорость изменения молекулярной массы полимера в сравнении с дифениламином и ПНДФА на 63 и 22 % соответственно.
Установленный эффект, вероятно, обусловлен большей стабильностью феноксильных радикалов пространственно-затрудненного нитрозофенола.

Ключевые слова: полимеры, стабилизация, антиоксиданты, нитрозоанилины, нитрозодифенил, N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилин.

Сокращение срока эффективной эксплуатации изделий из полимерных материалов обусловлено химическими изменениями макромолекулярной основы под действием жидких и газообразных агрессивных сред, повышенных температур и других факторов. Одним из способов защиты полимерной матрицы от различных видов старения является введение ингибиторов, предотвращающих процессы старения полимера на стадии синтеза полимера или получения композиций на его основе [1-2].

Ассортимент стабилизаторов широк, однако в промышленном масштабе производят не более 15-20 стабилизаторов. Значительная доля применяемых в промышленности антиоксидантов – ароматические соединения и их нитропроизводные, способные, помимо антиоксидантной, проявлять свойства модификаторов, вулканизующих агентов и ускорителей вулканизации [2, 3].

Материалы и методы

Ранее [4] нами был разработан метод синтеза замещённых 4-нитрозодифениламинов циклоконденсацией 2-гидроксимино-1,3-дикетонов с анилинами и кетонами. Реакцию осуществляли в присутствии цеолитов. По представленному методу был синтезирован N,3,5-триметил-4-нитрозо-

* Corresponding author E-mail address: imidazol5@yandex.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

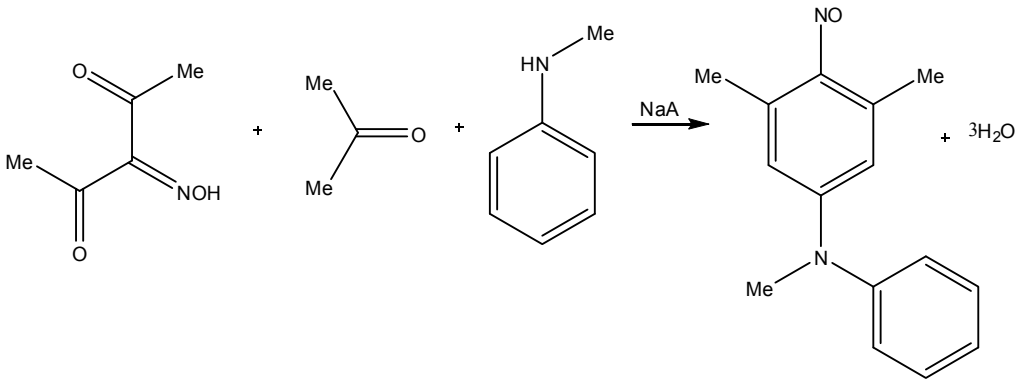

Рис. 1. Схема синтеза N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилина

N-фениланилин (рис. 1) с выходом 32 %; т. пл. 96 °С. ^{1}H ЯМР-спектр (200 МГц, внутренний стандарт – ТМС, ДМСО-d_6) был записан на спектрометре Bruker AC-200. Электронный спектр записан на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветах 1 см при концентрации 0.5×10^{-4} моль/л в области 200-500 нм и концентрации 1×10^{-2} моль/л в области 600 – 800 нм в этаноле. ИК-спектр записан на спектрометре Impakt-400 фирмы “Nikolet”. Масс-спектр зарегистрирован на масс-спектрометре Finnigan 8200. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1635, 1605 (C=C), 1525 (N=O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2.57 с (6H, Ar-CH_3), 3.42 т (3H, NCH_3), 6.32 с (2H, $H_{аром}$), 7.50 м (5H, $H_{аром}$). Электронный спектр, $\lambda_{макс.}$ (ε): 410 (23500),710 (54.7). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): 240(100) [M^+], 226(20), 211(15), 195(52), 182(45), 167(13), 144(12), 131(10), 115(10), 104(20), 91(55), 77(85), 65(28), 51(50), 36(40).

Антиоксидантные свойства N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилина оценивали в сравнении с промышленными антиоксидантами дифениламином (ГОСТ 194-80) и *n*-нитрозодифениламином (ПНДФА) (ТУ 6-09-2958-73). Используемые объекты сравнения наиболее часто применяют в химии полимеров в качестве моделей [1].

Для оценки эффективности действия антиоксидантов в процессе ингибированного окисления полимеров используют различные ускоренные методы.

Первичная оценка эффективности действия антиоксидантов осуществлялась йодометрическим методом определения скорости разложения гидроперекиси *изо*-пропилбензола в присутствии стабилизаторов [5]. В качестве среды, моделирующей полимерную систему, использовали вазелиновое масло (ГОСТ 3164-78).

Эффективность действия антиоксиданта в процессе окисления полимера оценивалась также по коэффициенту стабильности 1,4-*цис*-полиизопренового каучука (ГОСТ 14925-79), определяемому отношением характеристической вязкости раствора полимера на различных стадиях окисления η_t к исходной характеристической вязкости η_0. Определение характеристической вязкости разбавленных растворов каучука проводили вискозиметрическим методом [6, 7] на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-2.

Результаты и обсуждение

По теории Н.Н. Семёнова [8, 9], стабилизирующее действие ингибитора проявляется не только в образовании малоактивных радикалов $In^{\cdot}$ и $InOO^{\cdot}$, неспособных реагировать с молекулой каучука, но и в том, что ингибитор может также реагировать с ги-

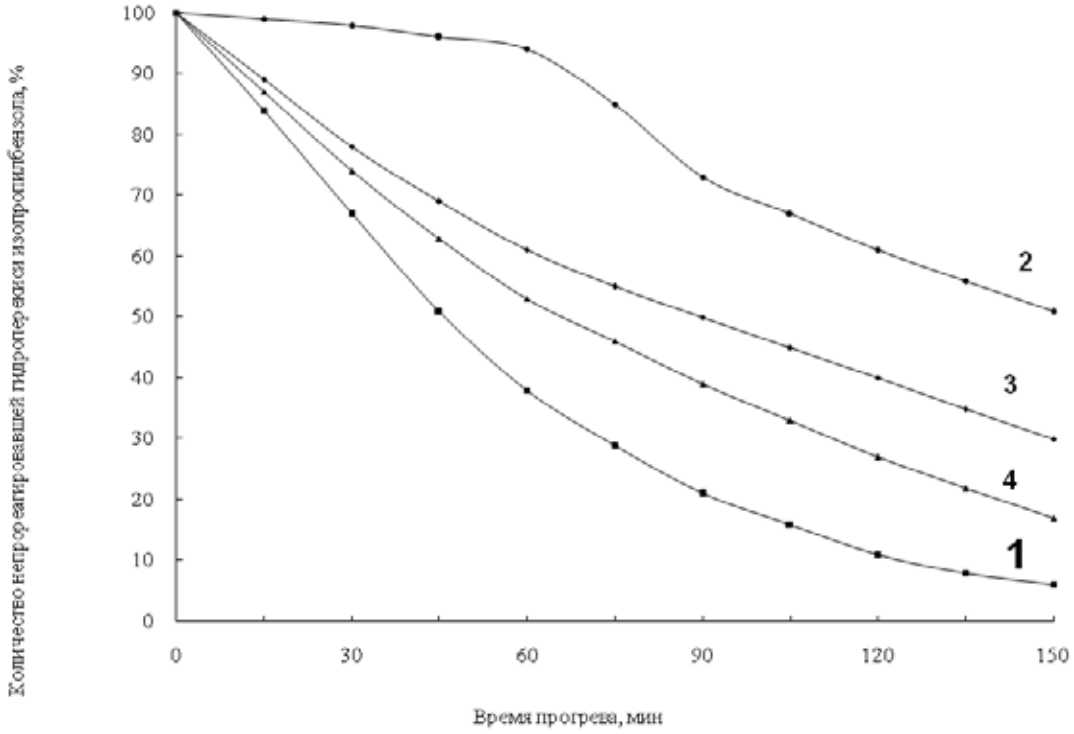

Рис. 2. Кинетика разложения гидроперекиси *изо*-пропилбензола без антиоксиданта (1) и в присутствии дифениламина (2), ПНДФА (3) и N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилина (4)

дроперекисью ROOH с образованием молекулярных продуктов и исключать возможность инициирования перекисями новых цепей окисления.

Как видно из данных рис. 2, наиболее эффективным ингибитором разложения перекиси является дифениламин, в то время как ПНДФА и N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилин в незначительной степени влияют на распад гидроперекиси при нагревании.

Наблюдаемое снижение ингибирующей активности дифениламина, вероятно, обусловлено летучестью антиоксиданта, имеющего температуру испарения ниже, чем температура испытания.

Полученные данные по ингибированному разложению гидроперекиси не позволяют достаточно полно охарактеризовать эффективность применения антиоксидантов для полимерных систем.

Сохранение молекулярной массы полимера является основным критерием при решении практических вопросов стабилизации каучуков. Одним из показателей, изменение которого коррелирует с изменением молекулярной массы каучука, выступает показатель характеристической вязкости полимера.

Установлено (рис. 2), что пленки 1,4-*цис*-полиизопренового каучука, стабилизированные дифениламином, отличаются наибольшим коэффициентом сохранения свойств в условиях длительного термоокислительного старения.

Характеристическая вязкость 1,4-*цис*-полиизопрена, стабилизированного ПНДФА, в начале процесса термоокислительного старения монотонно снижается, но затем на получаемой зависимости появляется точка экстремума, после которого вязкость полимера начинает монотонно воз-

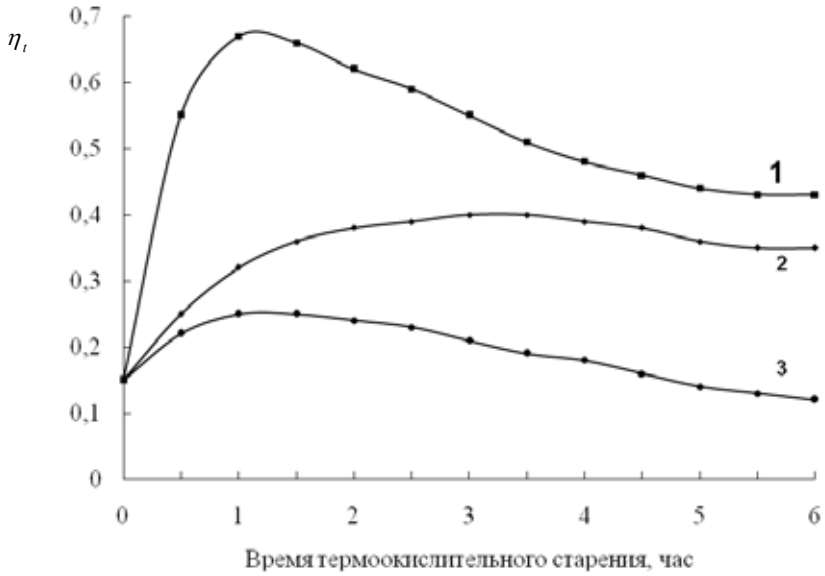

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости 1,4-*цис*-полиизопренового каучука в присутствии дифениламина (1), п-нитрозодифениламина (2) и N,3,5-триметил-4-нитрозодифениламина (3)

растать. Увеличение характеристической вязкости (рис. 3) свидетельствует о структурировании полиизопренового каучка и обусловлено реакциями взаимодействия концевых нитронных групп с двойными связями полимерной цепи.

При сопоставлении данных (рис. 3) термоокислительного старения пленок полиизопренового каучука, стабилизированных ПНДФА и N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилина, подобных закономерностей не отмечено. Вероятно, это может быть объяснено тем, что введение в фенольное ядро метильных групп экранирует нитрозогруппу.

В то же время при небольшой экспозиции (до 2 ч) минимальное изменение характеристической вязкости раствора 1,4-*цис*-полиизопрена наблюдается в присутствии N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилина.

Проведенные исследования систем, моделирующих полимерные материалы, показывают возможность использования N,3,5-триметил-4-нитрозо-N-фениланилина в качестве ингибитора термоокислительных процессов.

Список литературы

1. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. – М.: Химия, 1980.– 264 с.

2. Кавун С.М. Некоторые теоретические и практические аспекты старения и стабилизации эластомеров общего назначения // Каучук и резина. – 1994. – № 5.– С. 32-43.

3. Заиков Г.Е., Полищук А.Я. Новые аспекты проблемы старения и стабилизации полимеров // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 2. – С. 644-664.

4. Патент РФ 2139274. Способ синтеза замещённых N-алкил-*п*-нитрозодифениламинов / Е.Ю. Беляев, Ф.Н. Васильев, А.В. Лесничев, Е.С Семиченко; заявл. 14.07.1998; опубл. 10.10.99, Бюл. № 28. 4 с.

5. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа. – М.: Химия, 1967. – С. 580.

6. Кавун С.М., Федоров Т.В., Акиньшина Г.И., Тарасова З.Н., Ходжаева И.В. О Взаимодействии п-нитрозодифениламина с изопреновым каучуком // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т. А(15), № 10. – С. 2378-2381.

7. Берлин А.А. Определение характеристической вязкости растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1966. – Т. 8, сер. А.– С. 1339-1345.

8. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Изд. АН СССР. – 1958. – 686 с.

9. Денисов Е.Т. Механизм гомолитического распада молекул в жидкой фазе // Итоги науки и техники: Сер. Кинетика и катализ.– М.: ВИНИТИ. – 1981.– 158 с.

Antioxidant Activity of Sterically Hindered Anilines

Elena I. Lesik, Elena S. Semichenko, Aleksei V. Lesnichev and Vasilii D. Voronchikhin
Siberian State Technological University
82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia

We have studied the antioxidant activity of N,3,5-trimethyl-4-nitroso-N-phenylaniline in comparison with industrial antioxidants diphenylamine and p-nitrosodiphenylamine. To evaluate the effectiveness of antioxidants were used the model systems – the solution of isopropylbenzene hydroperoxide in liquid paraffin and a film of 1,4-cis-polyisoprene rubber SKI-3. It is shown that N ,3,5-trimethyl-4-nitroso-N-fenilanilin provides less speed changes in the molecular weight of the polymer in comparison with diphenylamine and PNDFA on 63 and 22 % respectively (during thermal-oxidative aging of elastomers is up to 2 hours at 100 °C). Fixed effect is probably due to the greater stability of phenoxyl radicals of sterically hindered nitrosoaniline.

Keywords: polymers, stabilization, antioxidants, nitrosoaniline, nitrosodiphenylamine, N,3,5-trimethyl-4-nitroso-N-phenylaniline.