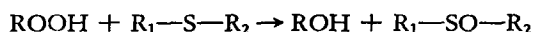


稳定剂并用时的超加和性

I. 二烷基二硫代胺基甲酸镉盐与苯基-β-萘胺 并用对天然橡胶热氧老化的影响*

龔克成 郭仁义 楊朝娟** 王迪珍
(华南工学院)

自从1956年 Kennerly 等^[1]在研究油类碳氢化合物氧化时,以二硫化物与酚的衍生物并用,发现阻慢氧化的效果,超过它们单独使用时的加和值,并提出了两种不同作用机理的稳定剂并用时,具有超加和性的假设。认为二硫化物破坏氧化生成的过氧化氢物:



从而减慢了脱出活动氢而终止氧化链反应的阻化剂 AH 本身的消耗; AH 的分解,又减少了过氧化氢物 ROOH 的产率,即保存了二硫化物,因而出现了超加和性。但这假设没有直接证明。最近用电子计算机按此假设列出微分方程,积分结果表明^[2]:稳定剂并用总浓度恒定时,不出现超加和性;只在稳定剂浓度大时,才有较小的效应。然而,稳定剂并用时的超加和性,具有巨大的技术经济意义,因此引起了研究者的重视,并进行了在高聚物应用中的大量实验工作^[3-7]。我们过去的工作表明^[8,9]:巯基苯并噻唑的镉盐,具有提高天然硫化胶的抗热老化能力,特别是与苯基-β-萘胺(通称防老 D)并用时,能极大地提高天然硫化胶的抗热老化能力。为了对比不同类型有机根组成的硫化镉盐提高橡皮抗热老化能力,我们合成了二烷基二硫代胺基甲酸镉盐(以后简称 RCd,其通式为

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{Cd} - \text{S} - \text{C} - \text{N} \diagdown \\ \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \\ \text{R} \end{array} \text{ (R 为芳基或烷基)})$$

作稳定剂,且与苯基-β-萘胺并用,来比较芳香根和烷基所生成的镉盐,在提高天然硫化胶耐热老化和阻慢天然橡胶氧化等方面的作用。

实验结果及讨论

从准备实验的结果表明:RCd 为超促进剂,在普通硫化温度(143±1℃)及元素硫用量为 2.75 (克/100 克胶,以后此单位略去)时,5 分钟已过硫***。从降低硫化温度、元素硫用量及改变 RCd 用量的实验结果中,获得较低硫化温度(115±1℃),元素硫为 0.8 时硫

* 本文曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。修改稿 1964 年 3 月 25 日收到。

** 现在南宁橡胶厂工作。

*** 所用配方为:锡兰一级烟片 100.0;硬脂酸 1.0;ZnO, 3.0;硫黄 2.75;RCd 变量。

化胶的物理-机械性能最好(图1),硫化速度适中。硫化胶的扯断强力在此硫化温度下,明显地依赖于元素硫的用量,在1.7至3.4范围内,与RCd的用量无关(图2)。当胶料中无元素硫时,即使在 $143 \pm 1^\circ\text{C}$ 下,RCd不加速硫化。此外,胶料中加入防老D不改变所有硫化体系的硫化趋势。

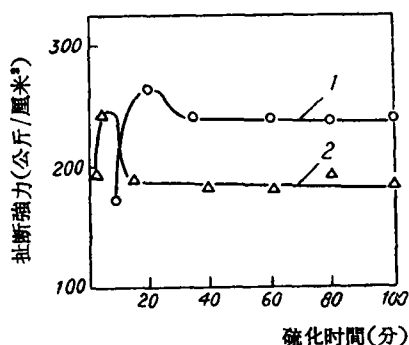


图1 硫化温度与扯断强力的关系
1— $115 \pm 1^\circ\text{C}$; 2— $143 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

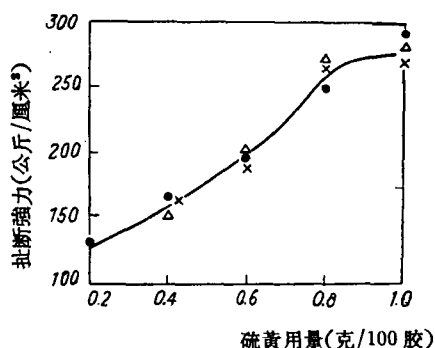


图2 不同铜盐用量及硫黄用量对天然硫化胶扯断强力的影响
x—1.7; ●—2.53; △—3.4。

硫化胶的热老化

以RCd用量为2.53与防老D并用,正硫化为25分制得的天然硫化胶,自由挂在热老化箱中进行热老化。老化温度分别为 100°C 及 120°C ,试片为哑铃形,厚度为1毫米。热空气以强制通风来调节。从天然硫化胶 100°C 热老化结果可见:不论是扯断强力的绝对值变化(图4),还是以扯断强力的老化系数 K_p 表之(图3),RCd与防老D并用硫化胶的抗热老化能力,都超过两者单独使用时的加和值。如老化至84小时后,两者的单独使用硫化胶老化系数分别为0.35及0.21,其和为0.56。但并用硫化胶的老化系数则达0.78。至老化120小时后,仍超过两者单独使用时的加和值。

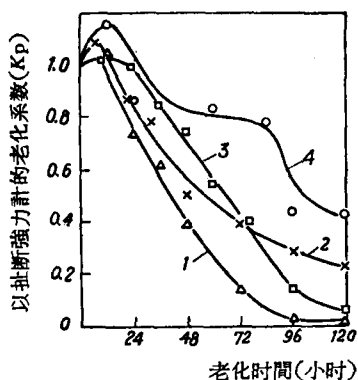


图3 RCd与防老D及其并用对天然硫化胶热老化的影响($100 \pm 1^\circ\text{C}$)
1—TMTD; 2—RCd; 3—防老D 1.5;
4—RCd + 防老D。

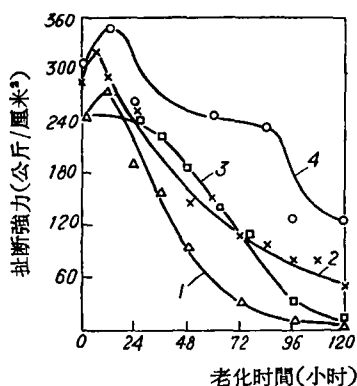


图4 RCd与防老D及其并用对天然硫化胶热老化的影响($100 \pm 1^\circ\text{C}$)
1—TMTD; 2—RCd; 3—防老D 1.5;
4—RCd + 防老D。

为了进一步验证并用体系抗热老化的有效温度范围,我们进行了 120°C 下的热老化。所得结果(图5)表明:在此较高的温度下,老化速度都急剧增加,老化系数随时间增加而

直線下降,未出現 100℃ 老化时初期老化系数增加大于 1 的現象。这說明 RCd 与防老 D 并用体系的效能,随老化温度升高而极大地减小;但相互間的关系不变,特别是 RCd 与防老 D0.25 的体系,对 RCd 及防老 D1.5 來說,仍有較大的抗热老化能力(图 5,曲綫 1)。对 RCd 与防老 D1.0 的体系來說,相对地要小一些,这都表明了在高温度下,此对并用体系的作用特征。

为了探索上述并用体系提高天然硫化胶耐热氧老化的原因,以及定量的关系,我們进行了这体系的氧化实验。因为氧化过程是硫化胶热氧老化的主要内容之一,故从并用体系对天然橡胶氧化影响的实验中,可以得到解释其超加和性的基本資料。

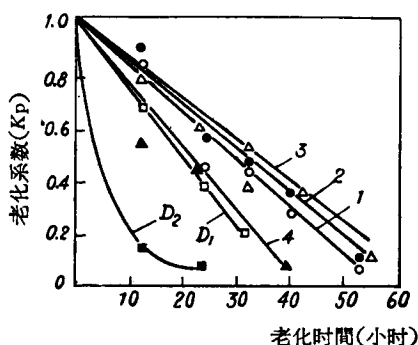


图 5 RCd 与防老 D 并用对天然硫化胶热老化的影响 ($t = 120 \pm 1^\circ\text{C}$)

1—RCd + 防老 D(0.25); 2—RCd + 防老 D(0.50);
3—RCd + 防老 D(1.00); 4—RCd;
 D_1 —硫黄(0.8) + 防老 D(1.50);
 D_2 —硫黄(2.75) + 防老 D(1.50)。

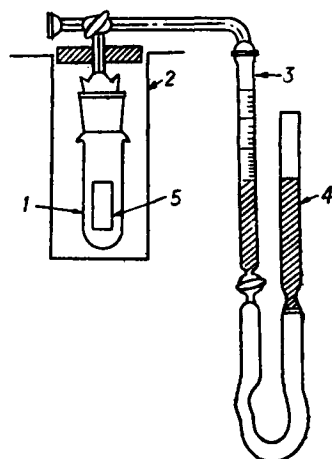


图 6 氧化实验装置示意图

1—氧化反应瓶;
2—恒温油浴锅;
3—水银压力计;
4—水银压力调节器;
5—试样。

并用体系对天然橡胶氧化的影响*

氧化在恒氧压(1 大气压)、 $140 \pm 1^\circ\text{C}$ 、于容量吸氧仪中进行。图 6 为吸氧仪的示意图。加入稳定剂及未加稳定剂的天然橡胶薄膜,由苯溶液中制得,操作按过去制定的规程^[10]进行。吸氧动力学曲线所表明的结果列于图 7—12。

未加合成稳定剂的天然橡胶(未抽提除去天然防老剂),在 $140 \pm 1^\circ\text{C}$ 下氧化时,无诱导期(图 7,曲线 1),速度极快,在氧化初期表现了明显的自动催化特征。加了防老 D 的天然橡胶,则出现诱导期,但诱导期过后,氧化速度仍与未加防老 D 的相近。而加有 RCd 的天然橡胶氧化动力学曲线,却为另一类型(图 7,曲线 3),与含防老 D 的天然胶相比,虽无诱导期,开始吸氧速度较快,但在吸氧量达 0.6 (氧克分子/橡胶克分子,此单位以下从略)时,出现了转折点。吸氧速度急剧下降,而后慢慢上升,至后期(22 小时左右),又出现新的转折点,速度接近于零。

上述两类型的吸氧动力学曲线,可能表明这两种稳定剂(RCd 及防老 D)对天然橡胶

* 邹其保等参加了部分实验。

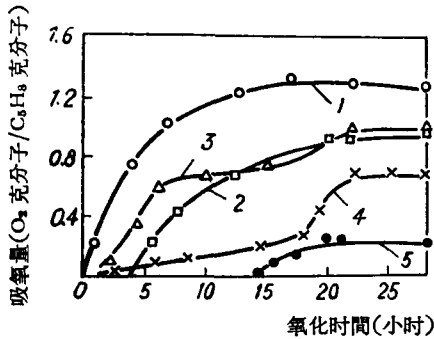


图 7 稳定剂对天然橡胶吸氧动力学曲线的影响
($140 \pm 1^\circ\text{C}$)

- 1——天然橡胶； 2——天然胶+防老 D；
3——天然胶+RCd； 4——天然胶+RCd+防老 D；
5——天然胶+RCd+防老 D+ZnO+S。

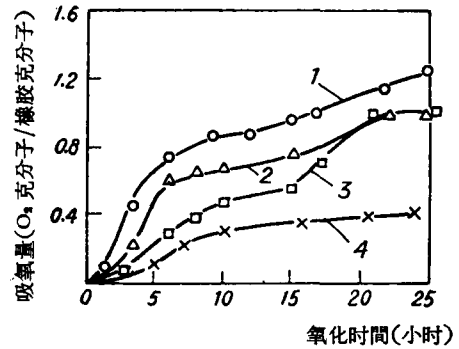


图 8 RCd 盐的用量变化时对天然胶吸氧动力学曲线的影响

- 1——0.015； 2——0.0253；
3——0.05； 4——0.075。

氧化所起的阻化作用不一样：后者生成明显的诱导期；前者只减慢吸氧速度及一定时间范围内的吸氧量。当增加 RCd 的用量时，吸氧动力学曲线的这种形状仍然不变；但氧化速度递减，前期速度转慢及后期速度加快的转折点，也随之出现。至用量达 7.5 时，在实验时间内（25 小时），后期速度突然加快的转折点已不出现（图 8，曲线 4），最大吸氧量仅达 0.4。可以设想，RCd 在氧化开始时，由于不与氧和橡胶作用，使橡胶与氧反应的条件，同未加合成阻化剂时的一样，即不产生诱导期。但氧与橡胶反应并生成过氧化氢物*后，RCd 开始作用，极大地减慢了氧化速度，使氧化链反应变为分子反应，以极慢的恆速进行（图 8，曲线 4）。至于从链反应转为分子反应的具体方式，则有待进一步的实验来说明。可能 RCd 破坏过氧化氢物后，生成了稳定产物**；也可能直接与过氧化氢物相结合，生成稳定产物。不论经过何种方式，不生成引发氧化链反应的活性中心，则是可以肯定的。另外，从第二个转向加速转折点的存在，且随 RCd 用量增加而使第二个转折点出现时间推后的事实出发，也可说明 RCd 参加了橡胶与氧的反应，并在此过程中渐渐消耗。

RCd 与防老 D 同时加入天然橡胶以后，所得的吸氧曲线，形状与单独加入 RCd 的类似（图 7，曲线 4），只是以较慢的速度吸氧，在较长一段氧化时间后（18 小时），才出现第一个转向加速的转折点。第二个转折点出现的时间，则比含等量 RCd 而无防老 D 的更长；最大吸氧量也少些。这些表明：在并用时，不但充分地发挥了 RCd 阻慢氧化的作用，防老 D 的阻化作用也完全了；且增加了两者作用后生成产物的阻慢氧化能力。看来，这可能是出现超加和性的原因之一。特别是两并用稳定剂的克分子总数不变，而相应地改变两组分的克分子数时，保持最小吸氧量（0.1）的时间出现最大值（图 9）。最大吸氧量也随之出现最小值（图 10）。这些都有力地说明：并用体系极大地减慢了氧化速度和吸氧总量，是提高天然硫化胶耐热老化能力的主要原因之一。特别是被氧化的体系中，加了与硫化胶相同的组分（包括硫黄、ZnO 等）时，诱导期增加更长；诱导期过后，氧化速度比其他体系的还要慢（图 7），则是直接证明。

* 虽然目前对生成过氧化氢物的结构还有不同意见^[11-12]，但都一致肯定了生成过氧化氢物。

** 本文完稿后，见到用噻唑及二硫代胺基甲酸锌破坏低分子过氧化氢物，生成稳定产物的实验结果，见 L. A. Brooks, Rubber Chem. Tech. 36, 887 (1963)。

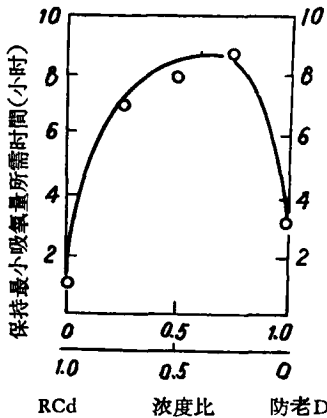


图 9 并用稳定剂浓度比变化时保持最小吸氧量所需时间的改变

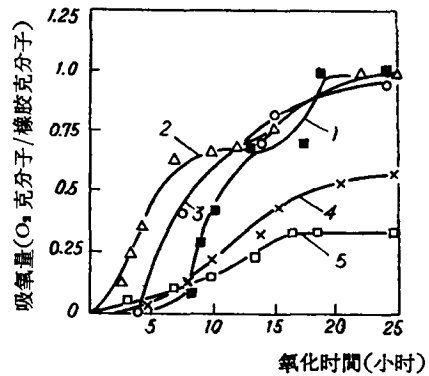
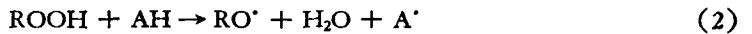


图 10 稳定剂并用对天然橡胶吸氧动力学曲线的影响
1—RCd 1.32 + 防老 D 0.075; 2—RCd 0.025;
3—防老 D 0.015; 4—RCd 1.98 + 防老 D 0.38;
5—RCd 0.66 + 防老 D 1.13.

Кузьминский 等^[14]已经证实：终止氧化链反应的阻化剂，包括仲胺(防老 D)及酚类在内，不仅终止链反应，且在不同温度及浓度条件下，将不同程度地参加氧化链反应的引发和增长；其中，以阻化剂本身的氧化或过氧化氢物分解为自由基^[2]等方式为主：



此处 AH 为含有活泼氢原子的阻化剂，RH 为由碳氢化合物形成的高聚物。

为了证实 RCd 是否有阻止或减慢防老 D 上述引发氧化链反应的事实，进行了两者单独氧化及并用后的氧化实验，结果如图 11, 12 所示。当防老 D 及 RCd 单独氧化时，表现根本不同，前者在一段诱导期之后，吸氧速度突增，出现了自动催化链反应特征(图 11, 曲线 1)，曲线形状与在橡胶中加了防老 D 的相似。这结果与 Кузьминский^[15] 的同类结果一

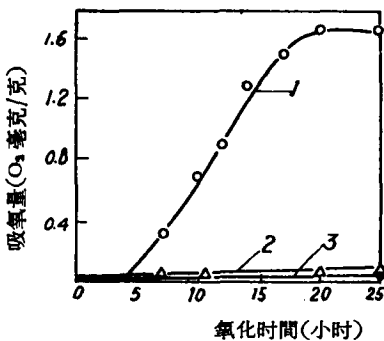


图 11 稳定剂氧化动力学曲线
1—防老 D;
2—RCd + 防老 D;
3—RCd.

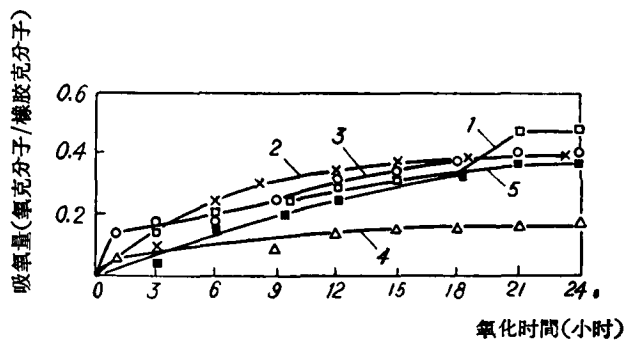


图 12 RCd 定量下随防老 D 变量时的吸氧动力学曲线 (140±1°C, ΔP_{O₂} = 1 大气压)
防老 D 用量: 1—0.005; 2—0.015;
3—0.030; 4—0.045; 5—0.060.

致。但后者实际上不吸氧。有趣的是防老D与RCd混合后,在产生較长的誘导期以后,只极微地吸氧,且一直不再增加(在25小时实验時間內)。这一实验結果有力地說明:在热氧作用下,RCd能与防老D相互作用,且抑制了后者的氧化。这結果与在橡胶中两者并用时,出現超加和性,由于两者相互作用后,減低了吸氧速度与最大吸氧量(图7,曲綫4)的事实相呼应。

RCd抑制防老D本身的氧化,因而抑制了防老D引发氧化鏈反应的推論,进一步还为当RCd用量一定时,改变防老D的用量,以降低氧化速度及最大吸氧量作指标,出現最大值的事实所証明。如图12中所示:当RCd用量为7.5时(加在天然橡胶中),改变防老D的用量,在防老D用量为4.5以下时,随防老D用量的增加,吸氧速度和最大吸氧量都減小;但在4.5以上时,則随防老D用量增加而增加吸氧速度和最大吸氧量。这实验結果說明:一定量的RCd,在橡胶中,只能与一定量的防老D作用,使后者不氧化;且充分發揮了防老D終止氧化鏈反应的作用。超过此量后,未与RCd作用而多余的防老D,仍然表現出終止和引发氧化鏈反应的双重矛盾作用;所以防老D超过此量后,反而加速了吸氧速度和最大吸氧量。这些都与 Нейман 等^[2]的結果一致。

摘 要

从二烷基二硫代胺基甲酸鋅及其与苯基- β -萘胺并用提高天然硫化胶的抗热老化能力表明:由苯并噻唑基^[8]或二烷基二硫代胺基甲酸所生成的鋅盐,在这方面所具有的作用,看来是一致的;但二烷基二硫代胺基甲酸鋅与苯基- β -萘胺并用时,硫化胶抗热老化能力提高的超加和性,在100°C下較強,在120°C下,則不显著。

二烷基二硫代胺基甲酸鋅(RCd)单独不氧化(140°C下)。当加入天然橡胶中,虽不产生誘导期,但极大地降低吸氧速度和吸氧量;且随RCd用量的增加,其吸氧速度和吸氧量而相应降低,保持最小吸氧量的時間延长。由此提出了RCd可能与橡胶氧化生成的最初产物作用,而消除了引发和增长氧化鏈反应的活性中心的假設。

苯基- β -萘胺140°C下的氧化动力学曲綫,与加在橡胶中的类似,只是誘导期稍长。誘导期过后,出現自动催化鏈反应特征。但加入RCd后,稍出現极微量的吸氧,而一直保持此极小吸氧量不变。两者同时加入天然橡胶中,則最初吸氧速度和保持最小吸氧量的時間,随两者分子比的对应变化而出現最大值。这些有力地証明:RCd对苯基- β -萘胺,不論有无橡胶,都能与其作用,抑制其本身的氧化。由此提出了假設:所研究并用体系超加和性出現的原因之一,乃是两者相互作用后,抑制了苯基- β -萘胺經氧化而引发氧化鏈反应的效应,从而充分發揮了苯基- β -萘胺終止氧化鏈反应的作用。

参 考 文 献

- [1] G. W. Kennerly, W. L. Patterson, Ind. Eng. Chem. **48**, 1917 (1956).
- [2] М. Б. Нейман, Ж. Всес. Хим. Общ. им. Менделеева **7**, 164 (1962).
- [3] K. U. Ingold, J. E. Puddington, Ind. Eng. Chem. **51**, 185 (1959).
- [4] К. И. Иванов, Е. Д. Виляская, А. А. Лужецкий, Теплоэнергетика № 11, 34 (1960).
- [5] W. L. Hawkins, V. L. Lanza, B. B. Loeffler, W. Matreyck, F. H. Winslow, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 43 (1959).
- [6] А. А. Берлин, Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, А. М. Шрецкий, Д. М. Яновский, Ж. Прикл.

Хим. **32**, 863 (1959); **33**, 1575 (1960).

- [7] П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. С. Хлопьянкина, М. Б. Нейман, Высокомол. Соед. **3**, 1244 (1961).
- [8] 龔克成, Диссертация МИТХТ им. Ломоносова, М. 1959.
- [9] Ф. Ф. Кошелев, 龔克成, А. Е. Корнев, Каучук и резина № 3, 25 (1960).
- [10] 华南化工学院編, “橡胶化学与物理实验讲义”, 华南化工学院出版科, 广州, 1961.
- [11] E. M. Bevilacqua, Rubber Age (N. Y.) **80**, 271 (1956).
- [12] A. V. Tobolsky, A. Mercurio, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5535 (1959).
- [13] F. R. Mayo, Ind. Eng. Chem. **52**, 614 (1960).
- [14] А. С. Кузьминский, И. А. Шохин, ДАН СССР, **74**, 425 (1950).
- [15] Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, “Международный симпозиум по макромолекулярной химии”, Москва, 1960, III, 423.

ВЗАИМНОЕ УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТАБИЛИЗАТОРОВ (СИНЕРГИЗМ) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИМЕНЕНИИ

1. ВЛИЯНИЕ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТА КАДМИЯ И ФЕНИЛ- β - НАФТИЛАМИНА И ИХ СОВМЕСТНОГО ПРИМЕНЕНИЯ НА ОКИСЛЕНИЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И ТЕПЛОВОЕ СТАРЕНИЕ ВУЛКАНИЗАТА ИЗ ЕГО

КУН Кэ-Чэн, ГО Жинь-Нин, ЯНЬ Чйю-Зуонь и ВАН Ти-Чень
(Южно-китайский политехнический институт)

Резюме

От повышения способности сопротивления тепловому старению натурального вулканизата в присутствии RCd и его совместного применения с фенил- β -нафтиламином показано, что кадмиевая соль, полученная из меркптобензолтиозола или диалкилдидитиокарбамата (RCd), имеет, повидимому, идентичное действие. Но система совместного применения диалкилдидитиокарбамата кадмия с фенил- β -нафтиламином сильно проявляется синергизм способности сопротивления тепловому старению при 100°C, а при 120°C это явление незначительно.

Диалкилдидитиокарбамат кадмия (RCd) не окисляется. В присутствии каучука окисление протекает без индукционного периода при 140°C. Но значительно снижается скорость и количество поглощения кислорода. И с увеличением дозировки RCd скорость и количество поглощения кислорода уменьшается, время сохранения минимального количества поглощения увеличивается. От этого сделано предположение, что RCd содействует с начальным продуктом, образующим при окислении каучука, и погибает активный центр для инициирования и развития цепной реакции окисления.

Кинетическая кривая окисления фенил- β -нафтиламина при 140°C без каучука, а также в присутствии каучука аналогична, только увеличивается индукционный период. И после этого периода появляется характер автокаталитической цепной реакции. В присутствии RCd поглощение кислорода очень мало и не изменяется. Когда оба их вводят в каучук, тогда со изменения их соотношения в дозировке появляется соответственная максимальная величина для времени сохранения минимального количества поглощения кислорода и начальной скорости поглощения кислорода. Эти твердо доказаны, что RCd взаимодействует с фенил- β -нафтиламином и прекращает его окисление в присутствии или отсутствии каучука. От этого сделано предположение, что одной из причины появления синергизма этой систем является ограничивающее действие инициирования цепной реакции окисления из-за окисления фенил- β -нафтиламина.