

# 順-1,4-聚丁二烯的热氧化

## 各种变价金属盐的氧化催化活性及效应\*

陈忠漢 金貞玉\*\*

(中国科学院应用化学研究所)

在合成橡胶的聚合、后处理以及加工等过程中,某些变价金属盐常常作为各种试剂的微量杂质而夹杂到橡胶中,使橡胶及其制品的氧化稳定性大大地下降。因此,研究各种变价金属盐对橡胶的氧化催化作用或寻找抑制这种作用的有效途径,就成为聚合物化学方面的重要课题之一。

从现有的有关文献报导来看,前人关于变价金属盐对固态橡胶氧化催化作用的研究,主要的情况是:(一)过去的研究多数集中于橡胶最容易碰到的铜<sup>[1-4]</sup>、铁<sup>[3-6]</sup>、锰<sup>[3,4,7]</sup>这几类金属盐,而且主要是寻找抑制它们起作用的防护途径<sup>[2-5,8,9]</sup>,至于其他的变价金属盐如钴和镍盐则研究得比较少。考虑到后两者是近年来在定向聚合方面受到广泛重视的可溶性催化剂的主要组分,而且在作者等的前一报导中<sup>[10]</sup>曾证明,用钴盐系统聚合的顺-1,4-聚丁二烯,其热氧化稳定性显著地随聚合时钴盐的用量增加而下降,因之有必要进一步阐明这种变价金属盐对顺-1,4-聚丁二烯催化氧化的若干作用规律;(二)过去的研究多数以硫化胶作对象,但由于硫化胶中含有各种各样的配合剂,而这些配合剂往往对变价金属盐的作用具有极显著的效应<sup>[2,4,5,7,8]</sup>,使所观察到的结果或规律常常缺乏基础意义,难以用来说明不同变价金属盐在顺-1,4-聚丁二烯中的相对活性;(三)考虑到用钴盐系统聚合的顺-1,4-聚丁二烯,在它的后处理或加工过程中还可能夹杂进其他类型的变价金属盐,而关于橡胶中同时存在着多种可能的变价金属盐时,其催化活性究竟是表现为相互增强或抑制,也有待于进一步阐明。因此本工作以顺-1,4-聚丁二烯生胶作对象,着重地研究在它热氧化时各种变价金属盐的单独及共同作用的活性和效应,试图为聚合方面在选择催化剂的类型和用量时提供参考数据,同时为进一步研究在这种橡胶中抑制它们的作用提供必要的线索。

### 实 驗 方 法

作者等以前的工作<sup>[10]</sup>证明,对于顺-1,4-聚丁二烯生胶,用钴盐系统聚合的远比用镍盐系统聚合的为稳定,这种稳定性与钴盐的用量无关,看来残留在聚合物中的钴盐,并无氧化催化活性,因之本工作所用的聚合物,系取之于同一批用钴盐系统聚合的样品。样品预先用丙酮抽提72小时,然后溶于苯中,再经甲醇沉淀,反复四次之后用熔结玻璃漏斗过滤,制成浓度约为3%的苯溶液,贮存在茶色容量瓶并置于暗处待用。该批纯制的样品用粘

\* 1964年2月28日收到。

\*\* 参加本工作的还有韩步瀛、黄淑琴同志,另外宫秀芬同志参加了部分工作。

度法測得其粘均分子量为  $\bar{M}_v = 1.77 \times 10^5$ ；用紅外光譜法測得其鏈节結構为順-1,4-96%，反-1,4-1%，1,2-3%；用氯化碘法測得其不飽和度为理論值的  $98 \pm 1\%$ 。

本工作所用的变价金属盐包括鈷、銅、鐵、錳和鎳的乙酰基丙酮盐、硬脂酸鈷、氯化鈷、溴化鈷、碘化鈷等，它們的純度一般均高于 99%<sup>[11]</sup>。所有这些变价金属盐均預先制成一定浓度的苯溶液，貯存于茶色容量瓶中，于不超过 10 天之內使用（在此期間內它們的活性經証明沒有变化）。

受氧化的橡胶試样制备方法如下：按照預先指定的橡胶中变价金属含量的要求，分別移取一定量的橡胶和变价金属盐的苯溶液进行充分混合，然后用移液管移取这一混合液均匀地浇在玻璃載片上，其量以溶剂揮发并經真空干燥后橡胶薄膜的厚度为 35~40 微米为准。依此制得的試样，其中变价金属盐含量的相对誤差不超过 1%。

观测变价金属盐对橡胶氧化的催化作用采用靜态恆压法容积吸氧仪，实验方法及控制条件在前两报中<sup>[10,12]</sup>已述及，下面将要介紹的数据均具有良好重現性，为了表示上的方便在此只以一組的結果来表示（平行試驗的重現性可參閱图 5, 6 及 7）。

## 結果及討論

### （一）变价金属化合物的催化活性与其化学組成或性質的关系。

关于不同变价金属盐之間的相对催化活性問題，現有的資料常常是彼此相互矛盾的，例如，Кузьминский 等<sup>[13]</sup>在他們的专著中指出，对于橡胶的氧化催化作用，銅和鈷盐的活性最高，錳和鎳盐次之，鐵盐的活性最小，但 Albert 等<sup>[5]</sup>却証明，在丁苯橡胶中鐵盐的活性要比銅和錳盐高。此外，关于变价金属盐在橡胶中的容許浓度界限的問題，已有的报导也很混乱<sup>[7,13,14]</sup>。看来，这些矛盾不仅与不同作者所采用的变价金属化合物的化学組成不同

有关，而且还与各人用不同組成的硫化胶作对象有关。

据此，为了解在順-1,4-聚丁二烯中不同变价金属盐的相对催化活性，作者等首先选用阴离子（有机基团）相同而金属离子不同的化合物即鈷、銅、鐵、錳、鎳的乙酰基丙酮盐进行对比試驗，結果如图 1 所示。这一結果显示，所有这些变价金属盐在縮短氧化誘导期或提高起始吸氧速率方面，作用均极明显。但它們对于反应后期吸氧速率的貢獻則各有不同（參閱图 4, 152 頁）。有的表现为明显的催化作用，有的甚至表现为阻化作用，这些作用将在下一部分討論。

为說明各种变价金属盐在烴类氧化过程中的相对催化活性，某些作者<sup>[2,13,15]</sup>认为可以用它們的相对电离度来解释。最初，

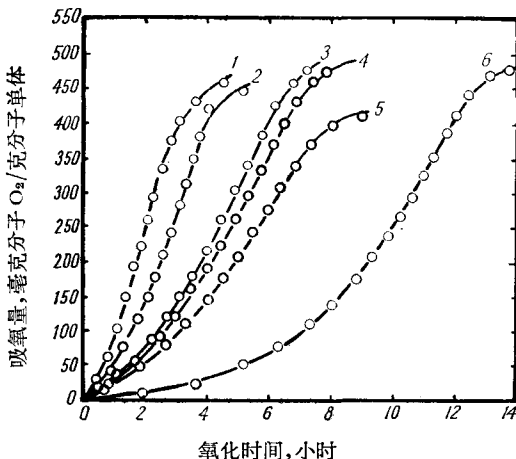


图 1 鈷、錳、鐵、鎳、銅的乙酰基丙酮盐对順聚丁二烯吸氧动力学的影响（溫度 70°C；氧压 750 毫米汞柱）

1— $\text{Co}(\text{Acac})_2$ ,  $1.61 \cdot 10^{-4}$  克分子/升；

2— $\text{Mn}(\text{Acac})_3$ ,  $1.73 \cdot 10^{-4}$  克分子/升；

3— $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ ,  $16.9 \cdot 10^{-4}$  克分子/升；

4— $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ ,  $64.8 \cdot 10^{-4}$  克分子/升；

5— $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ ,  $59.9 \cdot 10^{-4}$  克分子/升；

6—純胶。

我們曾试图以此与上述的試驗結果联系起来,但从表 1 所列的数据来看,它們之間并无紧密的联系。例如,按照上述的試驗結果,这些变价金属盐的相对催化活性是:  $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$  及  $\text{Cu}$ ,但按它們的稳定性应为:  $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Fe}$ 。

表 1 各种变价金属的乙酰基丙酮盐在顺-1,4-聚丁二烯热氧化时的催化活性与其性质的关系

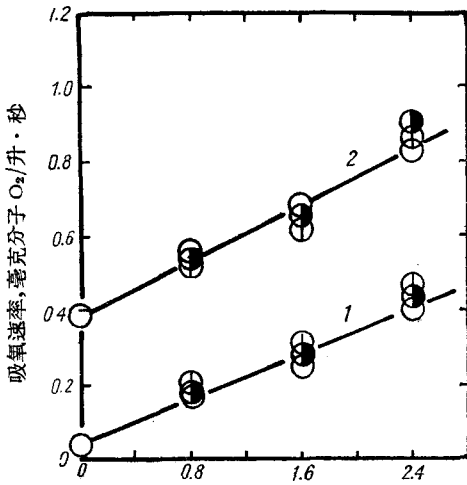
变价金属盐的类型	变价金属盐在橡胶中的浓度 克分子/升	吸氧速率 毫克分子 $\text{O}_2$ /升·秒		稳定常数 <sup>[23]</sup>		氧化-还原势 <sup>[21]</sup> $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{(n-1)+} + e$ 伏
		起始吸氧速率	最高吸氧速率	$\lg K_1$	$\lg K_2$	
$\text{Co}(\text{Acac})_2^{**}$	$1.61 \times 10^{-4}$	0.33	0.79	5.40	4.11	-1.84
$\text{Mn}(\text{Acac})_3$	$1.73 \times 10^{-4}$	0.24	0.67	4.18	3.07	-1.51
$\text{Fe}(\text{Acac})_3$	$16.9 \times 10^{-4}$	0.17	0.45	9.8	9.0	-0.771
$\text{Ni}(\text{Acac})_2$	$64.8 \times 10^{-4}$	0.16	0.42	5.92	4.46	
$\text{Cu}(\text{Acac})_2$	$59.9 \times 10^{-4}$	0.13	0.35	8.22	6.73	-0.167

\* 氧化温度 70°C, 氧压 750 毫米汞柱。

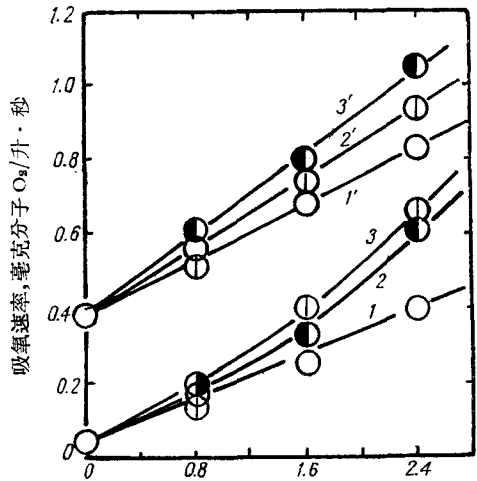
\*\* Acac——代表乙酰基丙酮。

然而,如果把所得的試驗結果与变价金属离子的氧化-还原势联系起来,則它們之間却存在着很好的联系(表 1)。事实上,在研究液相烃类的催化氧化方面,把变价金属盐的作用归因于一系列的氧化-还原反应,并对它們之間的相对催化活性用其阳离子的氧化-还原势来解释,在文献中已經有了报导。例如, Wibaut 等<sup>[16]</sup>証明,当存在有不同变价金属的硬脂酸盐时,2,5-二甲基己烷的最高吸氧速率依次地按变价金属离子的氧化-还原势排列:  $\text{Co}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Ce}^{++++} > \text{Fe}^{+++} > \text{Cd}^{++}$ 。类似的結果还可在其他的一些有关报导中見到<sup>[19,20]</sup>。

在研究变价金属化合物的催化活性与其化学組成及性质的关系时,我們又选用了几种阳离子相同而阴离子或有机基团不同的衍生物,如氯化钴、溴化钴、碘化钴、硬脂酸钴和螯合型的二乙酰基丙酮钴进行对比試驗,結果如图 2 和 3 所示。图 2 表明,尽管这几种卤化钴中阴离子的负电性或氧化-还原势有着很大的差别,而且它們的稳定性或电离度也不同,但它們对顺-1,4-聚丁二烯純胶热氧化的催化作用,无论是从反应初期的起始吸氧速率,或者从反应后期的最高吸氧速率来看,均无明显的差别,这似乎可以进一步說明上述的結果,即变价金属盐的催化活性,只与它的阳离子的性质有关,而与其电离度无关。但是,这并不說明所有变价金属衍生物之間的催化活性是一样的,例如,从图 3 的結果来看,不同类型的钴盐之間的催化活性仍然略有差别,其中有机酸钴的活性略大于无机酸钴。至于二乙酰基丙酮钴和硬脂酸钴两者之間的差别,对于起始吸氧速率前者略低于后者,而对于最高吸氧速率則相反。关于不同类型的变价金属衍生物之間相对催化活性的差异原因目前尚不清楚,文献<sup>[1-3,5,7]</sup>中已有的一些解释仍不能令人滿意,例如,对这种差异有的归因于电离度的不同,有的归因于它們在橡胶中溶解度的差别,有的則归因于它們在反应系統中与某种化合物生成另一种活性或非活性产物的能力不同,等等。在这里所得到的最大启发是,具有螯合型结构的二乙酰基丙酮钴的活性仍很高,这說明了要抑制变价金属盐对烃类氧化的催化作用,并非简单地使用能与变价金属离子生成絡合物或螯合物的物质就可实现,而是要看所用物质与变价金属离子生成的絡合物或螯合物的稳定性如何。



各种卤化钴的浓度  $\times 10^4$  克分子/升  
 图2 各种卤化钴对顺聚丁二烯的起始及最高吸氧速率的影响(温度  $70^\circ\text{C}$ , 氧压 750 毫米汞柱)  
 1——起始吸氧速率; 2——最高吸氧速率  
 ○—— $\text{CoCl}_2$ ; ●—— $\text{CoBr}_2$ ; ⊙—— $\text{CoI}_2$ .

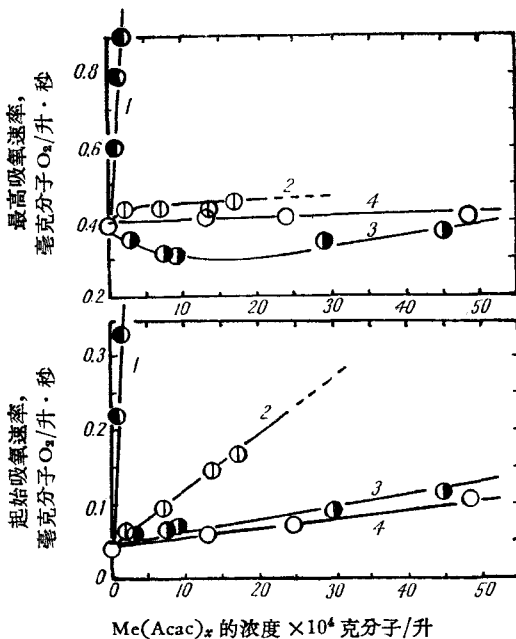


各种类型钴盐的浓度  $\times 10^4$  克分子/升  
 图3 各种类型钴盐对顺聚丁二烯的起始及最高吸氧速率的影响(温度  $70^\circ\text{C}$ , 氧压 750 毫米汞柱)  
 1, 2, 3——起始吸氧速率, 1', 2', 3'——最高吸氧速率  
 ○—— $\text{CoCl}_2$ ; ●—— $\text{Co}(\text{Acac})_3$ ;  
 ⊙—— $\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ .

**(二) 变价金属化合物的催化效应及其与浓度和温度的依赖性.**

考虑到变价金属盐在烃类氧化过程中的作用是一个十分复杂的过程<sup>[17-21]</sup>, 这个过程

既包括了它们直接与分子氧或烯烃的作用, 以引发初级链反应, 也包括了它们对氢过氧化物的催化分解作用, 以加速支链反应的进行. 此外, 还包括它们与活性中心的相互作用并导致链的终止. 这就是说, 变价金属盐有时具有引发剂的性质, 有时则具有催化剂或终止剂的性质, 或者同时兼而有之. 但是, 这些性质在什么情况下表现出以那一种为主, 这往往要取决于反应系统的组成及反应条件. 因此, 就有可能利用某些试验条件的差别以观测不同变价金属化合物的不同效应. 鉴于图 1 显示了各种变价金属盐对整个吸氧过程的贡献各有不同, 因而在这里首先利用改变浓度的办法来观察它们的效应, 结果如图 4 所示. 从这里可以看出, 对于钴、铜、铁、镍的化合物所观察到的浓度效应, 可分成三种情况: 第一种是以二乙酰基丙酮钴为代表的各种钴盐的效应, 这种效应表现出当



$\text{Me}(\text{Acac})_x$  的浓度  $\times 10^4$  克分子/升  
 图4 乙酰基丙酮钴、铁、铜、镍的浓度对顺聚丁二烯吸氧速率的影响(温度  $70^\circ\text{C}$ ; 氧压 750 毫米汞柱)  
 1—— $\text{Co}(\text{Acac})_3$ ; 2—— $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ ;  
 3—— $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ ; 4—— $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ .

这种变价金属盐的浓度在很小范围内(在  $0-3.2 \times 10^{-4}$  克分子/升)变化时, 吸氧速率的改变极为明显, 在这里不管是起始吸氧速率或者最高吸氧速率均随钴盐浓度的微小增大而显著提高; 第二种是三乙酰基丙酮铁及二乙酰基丙酮镍的效应, 这种效应表现出只有当这两种变价金属盐的浓度在较大范围内(铁盐在  $0-16.0 \times 10^{-4}$  克分子/升, 镍盐在  $0-50 \times 10^{-4}$  克分子/升)变化时, 反应初期的起始吸氧速率才在不同程度上慢慢地随铁盐及镍盐的浓度增大而提高, 但反应后期的最高吸氧速率虽略高于纯胶, 不过它几乎不随浓度的增大而变化; 第三种是二乙酰基丙酮铜的效应, 这种效应若从反应初期的起始吸氧速率来看, 它与二乙酰基丙酮镍并无重大的差别, 但从反应后期的最高吸氧速率来看, 则这种铜盐主要表现为阻化效应。

对于上述的这几种情况, 定性地来看, 第一种情况可以解释为钴盐的作用既对引发过程有贡献, 也对链的支化过程有贡献, 而且它们在整个吸氧过程中所参与的反应, 均保证着这种变价金属盐本身的不断“再生”, 因之表现出不管是反应初期或者反应后期, 吸氧速率均随浓度的增大而显著提高。第二种情况或许可以用 Цысковский 等<sup>[23]</sup>在研究液相烃的氧化时所观察到的事实来解释, 即在这种情况下变价金属盐的作用只表现在反应初期, 直至链反应充分发展起来之后, 由于这类变价金属盐可与某些氧化产物起作用而失去了活性(在液相烃类氧化时则变成沉淀析出<sup>[23]</sup>), 也即在反应后期, 由于这类变价金属盐已被消耗掉, 因之表现出对最高吸氧速率没有明显的贡献。至于第三种情况, 则可以认为铜盐既具有催化作用, 也具有阻化作用, 而且这两种作用的表现均与浓度有关, 与此类似的解释, 在某些有关的研究中也已有过报导<sup>[24]</sup>。

按照上述的实验结果, 尽管钴盐在提高起始和最高这两种吸氧速率的作用均极明显, 但从图 3 来看, 钴盐的浓度对这两种吸氧速率的影响并不完全相同, 这就促使我们进一步企图在改变温度的条件下来观察它们在这两个吸氧阶段的作用是否相同。因为可以设想, 不管那一种吸氧速率, 如果变价金属盐的作用非常显著, 那么当温度不太高时, 含有变价金属盐的催化氧化速率应比不含变价金属盐的非催化氧化速率大很多, 而随着温度的升高, 由于氧化的链锁过程本身自发发展的速率已足够大, 这时催化作用的效能就应相对减弱, 上述催化与非催化氧化速率之间的差距就会缩小, 于是就可能反映在活化能值的下降上。依此, 我们又用二氯化钴、硬脂酸钴和二乙酰基丙酮钴三种化合物, 在改变温度和浓度的条件下来观察它们对起始和最高吸氧速率的影响, 图 5 和 6 就是这些观测结果的代表(其他均与此类似, 故不列出)。

图 6 的结果显示, 在所有的试验温度 ( $60-80^{\circ}\text{C}$ ) 下, 最高吸氧速率与钴盐浓度的关系均为一很好的直线。如果把这一关系用双对数坐标表示就如图 7。从图 7 可以看

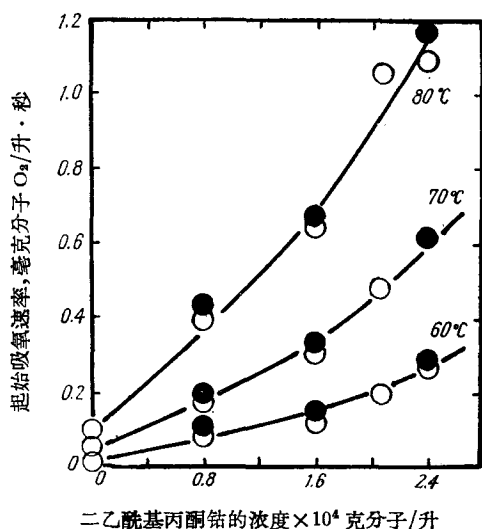


图 5 在不同温度时顺聚丁二烯的起始吸氧速率与二乙酰基丙酮钴浓度的关系 (氧压 750 毫米汞柱)

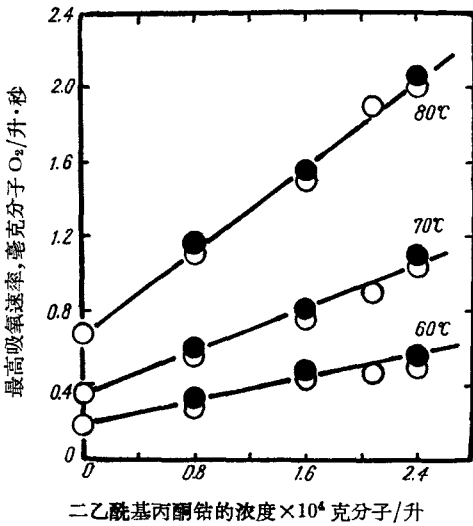


图 6 在不同温度时顺-聚丁二烯的最高吸氧速率与二乙酰基丙酮钴浓度的关系 (氧压 750 毫米汞柱)

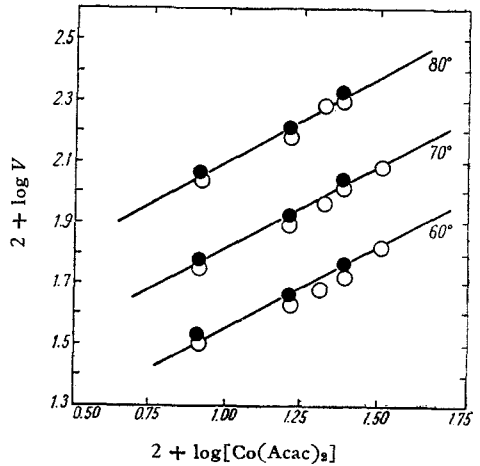


图 7 在不同温度时顺-聚丁二烯的最高吸氧速率 (V) 与  $\text{Co}(\text{Acac})_2$  浓度的对数关系

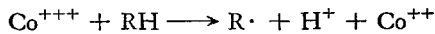
出, 在这三个温度下最高吸氧速率与钴盐浓度的关系是一组完全平行的直线, 其斜率为  $0.5 \pm 0.05$ , 这就是说, 对于顺-1, 4-聚丁二烯生胶的热氧化, 在温度为 60—80°C 的温度范围内, 其最高吸氧速率与用来试验的三种钴盐的浓度的关系, 可以用下列方程式表示:

$$(-d O_2/dt)_{\max} \propto [\text{Co}X_n]^{1/2}$$

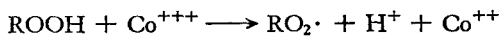
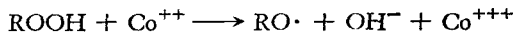
这一结果同样也和某些液相烃的研究结果<sup>[20,25]</sup> 完全一致。例如, Bawn<sup>[25]</sup> 等用乙酸钴并在改变烃的浓度之后得到的结果是:

$$(-d O_2/dt)_{\max} \propto [\text{RH}]^2[\text{Cat}]^{1/2}$$

他们试图从目前已被公认的烃类自动氧化的支链反应机理, 并考虑变价金属对引发过程的贡献:



和对支链过程的贡献:



应用稳态动力学方法进行处理, 但所得到的动力学公式与上述实验结果不符, 不过它可以说明在极性溶剂中催化氧化的实验结果, 因之他们认为这可能由几个方面的原因引起, 而其中之一是他们所考虑的变价金属盐在非极性溶剂中所参与的反应的假定过于简单, 显然这种看法与本文上一部分所述的观点是一致的。目前, 关于与此类似的实验结果还不能进一步得到说明<sup>[20,25]</sup>。

与最高吸氧速率的浓度依赖性不同, 图 5 所示的起始吸氧速率的浓度依赖性并不象图 6 的关系那么简单, 而是当浓度较小时, 起始吸氧速率随浓度的增大而提高较慢, 直至超过某一浓度值(约  $1.6 \sim 1.8 \times 10^{-4}$  克分子/升)之后, 起始吸氧速率随浓度的增大而提高就较快, 这说明在这时还有另一附加的因素影响到变价金属盐本身的作用。

如果把图 5 及 6 变换成另一种形式，即把原来在不同温度时的吸氧速率与浓度的依赖性，变换成在不同浓度时的吸氧速率与温度的依赖性，就可得到图 8 所示的结果。从这里可以清楚地看出，不管是对于起始吸氧速率或者是最高吸氧速率，在所试验过的各种浓度范围内，其温度依赖性均遵循 Arrhenius 关系式。但若与纯胶的这一关系比较，对于反应初期的起始吸氧速率而言，则含有钴盐的这一关系的斜率要比纯胶的相应斜率低，不过这一斜率的改变只与钴盐的存在与否有关，而与它的浓度无关，看来，在这种情况下提高钴盐的浓度只反映在指数前因子的增大方面。若按 Arrhenius 的关系式计算，则可得到纯胶在反应初期的表观活化能为 20 千卡/克分子，而加有钴盐的顺-1,4-聚丁二烯则降至 16 千卡/克分子。这一结果表明，对于反应初期的起始吸氧速率，钴盐在较低的温度时（如 60°C）所起的催化作用确实要比它在较高温度时（如 80°C）所起的催化作用大。

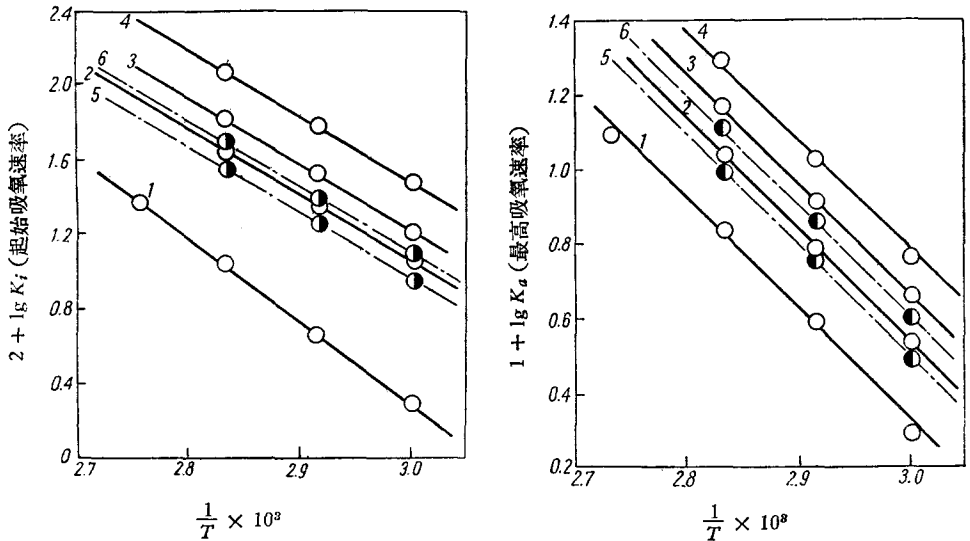


图 8 含不同浓度  $\text{Co}(\text{Acac})_2$  及  $\text{CoCl}_2$  的顺-聚丁二烯的吸氧速率与温度的关系  
(氧压 750 毫米汞柱)

1—纯胶； 2, 3, 4—分别含  $0.8, 1.6, 2.4 \times 10^{-4}$  克分子/升的  $\text{Co}(\text{Acac})_2$ ；  
5, 6—分别含  $0.8, 1.6 \times 10^{-4}$  克分子/升的  $\text{CoCl}_2$ 。

与反应初期的起始吸氧速率不同，对于反应后期的最高吸氧速率，钴盐的存在并不改变原来纯胶在 Arrhenius 关系中的直线斜率，即在这一反应阶段，不管是纯胶或者是含有钴盐的顺-1,4-聚丁二烯，其表观活化能均为 14 千卡/克分子。同时，钴盐的浓度在这里同样也反映在提高指数前因子的数值方面。

### (三) 二元体系变价金属盐的催化活性及相互作用。

近年来，在设计橡胶加工的工艺配方时，或者在挑选防止橡胶及其他烃类氧化的防老剂方面，研究采用二元体系的硫化促进剂，或者寻找高效能的二元体系的防老剂方面已经引起了许多研究工作者的特别注意。根据已有的报导，这些类型化合物的二元体系的效能往往不是简单的加和，而是表现为大于简单加和的所谓“协同效应”（synergistic effect），或者有时表现为小于简单加和的所谓“反协同效应”（antagonistic effect）。而且，这两种效应的出现常常依赖于二元体系中每一组分化合物的组成及性质，同样也依赖于它们之间的克分子比。

如果考虑到橡胶的氧化机理是一典型的退化分支链反应，其特征是反应过程的速率既可为微量阻化剂所延迟，也可为微量的催化剂所加速的话，那么，二元体系变价金属盐对顺-1,4-聚丁二烯热氧化的催化活性，是否也会象二元体系防老剂的效应一样，即或者是表现为相互增强，或者表现为相互抑制，是值得探索的一个有意义的课题。

据此，本工作也对钴、铁、铜、镍的乙酰基丙酮盐的二元体系进行了一些初步的观察，结果如图9所示。其中曲线1, 1'表示镍盐的浓度对原含有  $1.61 \times 10^{-4}$  克分子/升钴盐的橡胶吸氧速率的影响。从这里可以看出，作为第二组分的镍盐对原含钴盐的橡胶的起始吸氧速率并无任何作用，不管这两者的克分子比如何，橡胶的起始吸氧速率均保持原含钴盐时的数值。至于最高吸氧速率，则作为第二组分的镍盐的存在略具一些抑制作用，但这种抑制作用似与两者的克分子比无关。曲线2, 2'表示铁盐的浓度对原含有  $1.61 \times 10^{-4}$  克分子/升钴盐的橡胶吸氧速率的影响，在这里作为第二组分的铁盐与上述镍盐不同，它对原含钴盐的橡胶的吸氧速率，不管是起始吸氧速率或者是最高吸氧速率均有明显的抑制作用，而且这种作用显著地依赖于它们之间的克分子比，例如，当钴盐与铁盐的克分子比为1—3时，铁盐对钴盐的抑制作用最大，此后随着这两者克分子比的增大，铁盐的抑制作用越来越小，直至这两者的克分子比大于10时，体系的活性就表现为加和或大于加和。曲线3, 3'和4, 4'分别表示铜盐对原含  $1.61 \times 10^{-4}$  克分子/升钴盐和  $16.9 \times 10^{-4}$  克分子/升铁盐的橡胶吸氧速率的影响，在这里不管对于原含钴盐或铁盐的橡胶的吸氧速率，

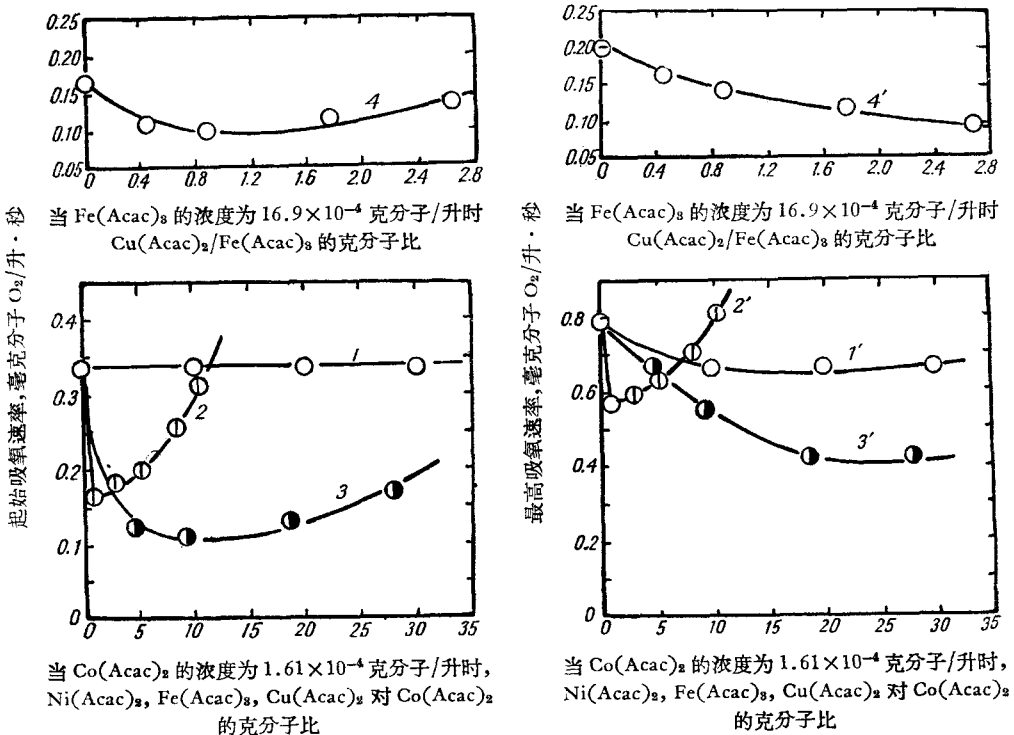


图9 二元体系变价金属盐对顺聚丁二烯吸氧速率的影响  
 (温度  $70^\circ\text{C}$ ，氧压 750 毫米汞柱)

1, 1'— $\text{Co}(\text{Acac})_2 + \text{Ni}(\text{Acac})_2$ ; 2, 2'— $\text{Co}(\text{Acac})_2 + \text{Fe}(\text{Acac})_3$ ;  
 3, 3'— $\text{Co}(\text{Acac})_2 + \text{Cu}(\text{Acac})_2$ ; 4, 4'— $\text{Fe}(\text{Acac})_3 + \text{Cu}(\text{Acac})_2$ .

作为第二组分的铜盐同样也具有显著的抑制作用，不过这种作用依赖于它们之间的克分子比是不同于曲线 2, 2' 的钴和铁盐这一体系的，即抑制作用具有最宜克分子比的只是对起始吸氧速率而言，至于最高吸氧速率，当克分子比在达到一定数值之后，体系的活性就不再进一步变化。

## 摘 要

1. 比较了乙酰基丙酮  $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、和  $\text{Ni}^{++}$  对顺-1,4-聚丁二烯吸氧速率的影响，得到这些化合物的相对催化活性与它们的阳离子的氧化-还原势有关，这两者的顺序完全一致，即  $\text{Co}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Fe}^{+++} > \text{Cu}^{++}$  及  $\text{Ni}^{++}$ 。同时还发现，随着这些变价金属盐浓度的增大，所有这些变价金属盐均对起始吸氧速率有加速作用，但程度各有不同，即按上述顺序排列。对最高吸氧速率只有钴盐具有明显加速作用，铁和镍盐则几乎没有什么影响，铜盐主要表现为阻化效应。

2. 比较了各种卤化钴如二氯化钴、二溴化钴、二碘化钴、硬脂酸钴和二乙酰基丙酮钴对顺-1,4-聚丁二烯吸氧速率的影响。结果表明，所有卤化钴彼此间的相对催化活性几乎没有什么差别，但其活性要略小于两种有机钴盐。至于二乙酰基丙酮钴与硬脂酸钴之间的差别，则对于最高吸氧速率的影响前者略高于后者。此外还发现，当实验温度在  $60^\circ$  至  $80^\circ\text{C}$  范围内时，最高吸氧速率与这三种钴盐浓度的平方根成正比。在所指的温度范围内，这些钴盐可降低起始吸氧阶段的表观活化能（由纯胶的 20 千卡/克分子降至 16 千卡/克分子），但不影响最高吸氧阶段的表观活化能（纯胶及含钴盐的橡胶均为 14 千卡/克分子）。

3. 研究了乙酰基丙酮  $\text{Co}^{++}-\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Co}^{++}-\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}-\text{Ni}^{++}$  和  $\text{Fe}^{+++}-\text{Cu}^{++}$  四种二元体系的效应，发现除了  $\text{Co}^{++}-\text{Ni}^{++}$  这一体系外，其他体系中活性较小的组分对活性较大组分的催化活性均有一定的抑制效应，但抑制的程度不能使体系的活性降至活性较小组分的水平。同时，这种抑制作用还显著地依赖于体系中两组分的克分子比，这种依赖性有时表现为一最宜值，有时表现为一极限值。对于  $\text{Co}^{++}-\text{Fe}^{+++}$  体系来说，当这两者的克分子比大于 1:10 时，这时体系的活性便表现为加和或大于加和，即铁盐对钴盐已再不具抑制作用。

**致谢：**本工作所用的各种变价金属盐由唐学明、赵善康等同志提供，作者等在此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] J. F. Morley, J. Rubber Res. **16**, 31 (1947).
- [2] H. Villain, Rubber Chem. & Tech. **23**, 352 (1950).
- [3] B. N. Leyland, R. L. Stafford, Trans. Proc. Inst. Rubber Ind. **35**, No. 2, 25 (1959).
- [4] B. N. Leyland, R. L. Stafford, Chem. in Canada **11**, 45, 48, 50 (1959).
- [5] H. E. Albert, G. E. P. Smith, G. W. Gottschalk, Ind. Eng. Chem. **40**, 482 (1948).
- [6] F. Patrick, Rev. gén. caoutchouc **30**, 525—528, 457, 459, 461, 463 (1959).
- [7] J. Rubber Res. **16**, 33 (1947).
- [8] A. С. Кузьминский, В. Д. Зайцева, Н. Н. Лежнев, ДАН СССР **125**, 1057 (1959).
- [9] A. С. Кузьминский, В. Д. Зайцева, Н. Н. Лежнев, Высокомолекул. соед. **4**, 1682 (1962).
- [10] 陈忠汉、刘振海，“中国科学院高分子学术会议（1961）会刊”，科学出版社，1963，357 页。
- [11] 唐学明、赵善康，尚未发表。

- [12] 陈忠汉、刘振海, “中国科学院高分子学术会议(1961)会刊”, 科学出版社, 1963, 351 页.
- [13] A. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, “Окисление каучуков и резин” Госхимиздат, Москва, 1957.
- [14] J. M. Buist, “*Aging and Weathering of Rubber*”, W. Heffer & Sons, 1956, p. 26—31.
- [15] Kawaoka, 工业化学杂志(日本), **43**, 225 (1940).
- [16] J. P. Wibaut, A. Strang, Proc. Koninkl. Akad. Van. Wetenschap. **55B**, 207 (1952).
- [17] G. L. Banks, A. J. Chalk, J. E. Dawson, J. F. Smith, Nature **174**, 274 (1954).
- [18] C. F. Frank, Chem. Revs. **46**, 155 (1950).
- [19] E. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. хим. **29**, 1409 (1960).
- [20] A. J. Chalk, J. F. Smith, Trans. Faraday Soc. **53**, 1214 (1957).
- [21] W. O. Lundberg, “*Autoxidation and Antioxidants*” Interscience, New York, 1961.
- [22] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Silén, “*Stability Constants, Part I. Organic Ligands.*” The Chemical Society, London, 1957.
- [23] В. К. Цыковский, Н. А. Киселева, Ж. прик. хим. **23**, 1001 (1950).
- [24] K. U. Ingold, Chem. Revs. **61**, 563 (1961).
- [25] C. E. H. Bawn, A. A. Pennington, C. E. F. Tipper, Disc. Faraday Soc. **10**, 282 (1951).

## THERMAL OXIDATION OF CIS-1,4-POLYBUTADIENE

### CATALYTIC ACTIVITIES AND EFFECTS OF THE SALTS OF SOME TRANSITION METALS

CHENG CHUNG-HAN AND KIN ZEN-YI

*(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)*

#### ABSTRACT

1. The effect of some transition metal salts upon the rate of oxygen-absorption by cis-polybutadiene has been studied; the salts used were acetylacetonates of  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  and  $\text{Ni}^{++}$ . The results show that the relative catalytic activities of these compounds depend on their cationic redox potential in the order:  $\text{Co}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Fe}^{+++} > \text{Cu}^{++}$  and  $\text{Ni}^{++}$ . It was also found that as the concentration of the salts is increased, the initial rate of oxygen-absorption is also increased, while the maximum rate is only accelerated by  $\text{Co}^{++}$ , but inhibited by  $\text{Cu}^{++}$  and nearly unaffected by  $\text{Fe}^{+++}$  and  $\text{Ni}^{++}$ .

2. Comparison has been made between the effects of bivalent cobalt salts: cobalt halides, stearate, and acetylacetonate, upon the oxygen-absorption rate. It was shown that the relative catalytic activities of different halides are similar to each other, but are slightly less active than the two organic salts. The effect of cobalt acetylacetonate on the maximum rate is slightly greater than that of cobalt stearate. Furthermore, it was also found that the maximum rate of oxygen-absorption is proportional to the square root of the concentration of these cobalt salts within the temperature range from  $60^\circ$  to  $80^\circ\text{C}$ . The apparent activation energy of the initial stage was found to be decreased by cobalt salts from 20 kcal/mole for the raw polymer to 16 kcal/mole; but that of the maximum rate was not affected, the value of which was 14 kcal/mole.

3. The effects of four binary mixtures, acetylacetonates of  $\text{Co}^{++}$ — $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ — $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ — $\text{Ni}^{++}$ , and  $\text{Fe}^{+++}$ — $\text{Cu}^{++}$ , on the rate of oxygen-absorption have also been investigated. It was found that with the exception of the  $\text{Co}^{++}$ — $\text{Ni}^{++}$  system, all the rest showed that the more active component was inhibited by the less active one. Meanwhile, the inhibition effect depended markedly upon the molar ratio of the two components in two different ways, one with an optimum value and the other with a limiting value. Moreover, as the molar ratio was increased to 1:10, the effect of the  $\text{Co}^{++}$ — $\text{Fe}^{+++}$  system was synergistic, i.e. the value being greater than additive.