

Alterungsschutzmittel und ihr Einfluß auf die Oxydation von Kautschuk und Kautschukvulkanisaten

Von Dr. PAUL SCHNEIDER, Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen*)

Wichtige Alterungsschutzmittel sind sekundäre, aromatische Amine, Phenole sowie bestimmte heterocyclische Verbindungen. Insbes. werden Prüfverfahren, Wirkungsweise und sekundäre Reaktionen bei natürlichem und synthetischem Kautschuk beschrieben.

Die als „Alterung“ an ungesättigten Polymeren bekannten Strukturänderungen werden nicht nur durch Sauerstoff hervorgerufen. So ist z. B. von Kautschuk bekannt, daß auch Ozon, Licht, Hitze und Schwermetalle sowohl unter statischer als auch dynamischer Beanspruchung eine Strukturänderung herbeiführen. Jedoch ist Sauerstoff an diesen Vorgängen maßgeblich beteiligt. Gegenüber gesättigten Polymeren, wie Polyäthylen, Polyacrylaten oder Polyester sind ungesättigte Verbindungen empfindlicher gegen die Oxydation, die sich an ihnen unter dem Einfluß der Doppelbindungen abspielt.

Wie Bild 1 zeigt¹⁾, ist die Oxydationsgeschwindigkeit unter vergleichbaren Bedingungen weitgehend abhängig von der Struktur der Polymeren. Diese kann für Polybutadien aber durch das Polymerisationsverfahren und die

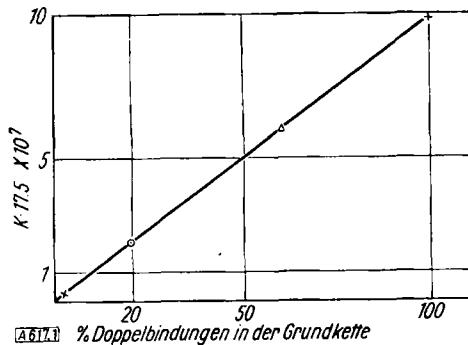


Bild 1

Einfluß der Zahl der Doppelbindungen in der Grundkette auf die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme bei 120 °C¹⁾

× Butyl-Kautschuk	% 1,4-Addition		
	○ Na-Polymerisat des Butadiens	ca 20	ca 60
▲ Emulsions-Polymerisat des Butadiens		ca 60	
● Naturkautschuk und Guttapercha		100	

Versuchsbedingungen variiert werden. Die aus der Sauerstoff-Absorption ermittelte Reaktionskonstante der Oxydation ist für die verschiedenen Polymeren direkt proportional der Anzahl der Doppelbindungen in der Grundkette, deren Aktivierungsenergie 21 bis 23 kcal beträgt. Demgegenüber benötigen die bei der 1,2-Addition des Butadiens

*) Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 15. Sept. 1953 in Hamburg.

1) A. S. Kusminsky u. N. N. Lezhnew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 70, 1021 [1950].

entstandenen Vinyl-Seitengruppen 26 bis 28 kcal und reagieren deshalb schwieriger, wie z. B. das Natriumpolymerisat des Butadiens im Vergleich zu dem entspr. Emulsionspolymerisat.

Die Oxydationsreaktionen verlaufen über einen Kettenmechanismus, bei dem Radikale als aktive Reaktionsträger auftreten. Die Änderung der physikalischen Eigenschaften ist das Ergebnis mehrerer gleichzeitiger Reaktionen, von denen die Vernetzung und Cyclisierung eine Verhärtung und der Bruch der Molekelketten ein Erweichen und Klebrigwerden herbeiführen.

Polymerate mit überwiegendem oder größerem Anteil an Vinyl-Seitengruppen, wie das Natriumpolymerisat des Butadiens, seine Emulsionspolymerisate und Mischpolymerisate wie auch Polychlorbutadien werden bei der Alterung hart und spröde, wogegen Natur- und Butylkautschuk zunächst weich und klebrig werden, aber nach längerer Versuchsdauer ebenfalls harte und spröde Reaktionsprodukte bilden.

Tabelle 1 zeigt den Einfluß erhöhter Temperatur auf verschiedene Polymere²⁾. Betrachtet man die Abnahme der Löslichkeit als Maßstab der eingetretenen Vernetzung und die geringer werdende Viscosität als Ergebnis des Kettenbruches, so zeigen in einer Atmosphäre von geringer Sauerstoff-Konzentration die Polymerate des Butadiens eine große Neigung zur Vernetzung. In Luft oder in Sauerstoff überwiegt bei allen aus Isopren aufgebauten Polymeren der Bruch der Molekelketten, der an der starken Abnahme der Viscosität erkennbar ist.

Methoden zur künstlichen Alterung

Um das Verhalten eines Vulkanisates bei der Alterung schnell übersehen zu können, wurden mehrere Versuchseinrichtungen vorgeschlagen. An erster Stelle sind der Geer-Ofen und die Bierer-Davis-Bombe zu nennen. Die so erhaltenen Ergebnisse weichen aber in vieler Hinsicht von denen der natürlichen Alterung ab. Im Geer-Ofen oxydiert man in einer sich langsam erneuernden Atmosphäre von Heißluft, während in der Bierer-Davisbombe das Vulkanisat unter der Einwirkung einer Sauerstoff-Atmosphäre von 60 °C und 21 atü steht.

2) J. O. Cole u. J. E. Field, Ind. Engng. Chem. 39, 174 [1947].

Polymeres	nicht erhitzt	% Benzol löslicher Anteil			nicht erhitzt	Intrinsic Viscosity			
		30 h b. 125 °C in				Vakuum	Luft	Sauerstoff	
		Vakuum	Luft	Sauerstoff					
Naturkautschuk	98	80	98	97	5,62	2,42	0,47	0,47	
Polyisoprena ^{a)}	78	74	98	96	1,06	0,93	0,28	0,32	
Isopren-Styrol ^{a)} 75/25	71	69	90	95	1,33	0,83	0,47	0,33	
Polybutadiena ^{a)}	85	39	39	53	—	—	—	—	
Butadien-Styrol ^{a)} 75/25	79	48	44	53	—	—	—	—	

Tabelle 1

Einfluß der thermischen Behandlung von Polymeren aus Isopren und Butadien im Vakuum, Luft und in Sauerstoff auf die Löslichkeit in Benzol und die Intrinsic Viscosity

a) Enthält 3% Phenyl-β-naphthylamin

In Bild 2 ist der Einfluß von Phenyl- β -naphthylamin auf die künstliche Alterung eines Laufflächen-Vulkanisates aus Naturkautschuk im Vergleich zum Kontrollversuch ohne Alterungsschutzmittel dargestellt. Festigkeit und Modul ändern sich im geschützten Vulkanisat wesentlich langsamer. Um jedoch Unterschiede zwischen der Wirksamkeit verschiedener Alterungsschutzmittel besser erkennen zu können, genügen die hier angegebenen Alterungszeiten nicht. Man ist meist darauf angewiesen, solche Versuche über einen größeren Temperatur- und längeren Zeitbereich auszudehnen.

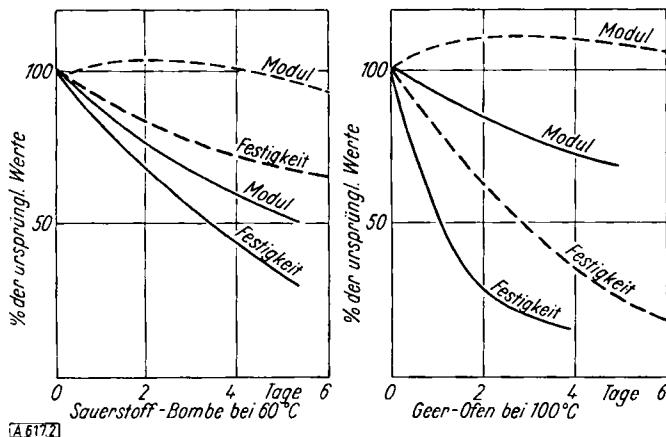


Bild 2
Änderung der physikalischen Eigenschaften eines Naturkautschuk-Laufflächen-Vulkanisates bei der Alterung.
— Kontrollversuch. - - - 1,5 % Phenyl- β -naphthylamin

Eine zuverlässige Methode zur schnellen Ermittlung des Eigenschaftsbildes eines Vulkanisates oder einer Kautschukmischung ist die volumetrische, bei erhöhter Temperatur verlaufende Bestimmung der aufgenommenen Sauerstoffmenge unter konstantem Gasdruck³⁾.

Bild 3 zeigt den Einfluß verschiedener Dosierungen an Phenyl- β -naphthylamin auf die Sauerstoff-Aufnahme eines Buna-S-Vulkanisates⁴⁾. Bereits geringe Mengen verursachen eine Verzögerung. Für die meisten Alterungsschutzmittel wird eine optimale Wirkung schon mit einer verhältnismäßig kleinen Dosierung erreicht.

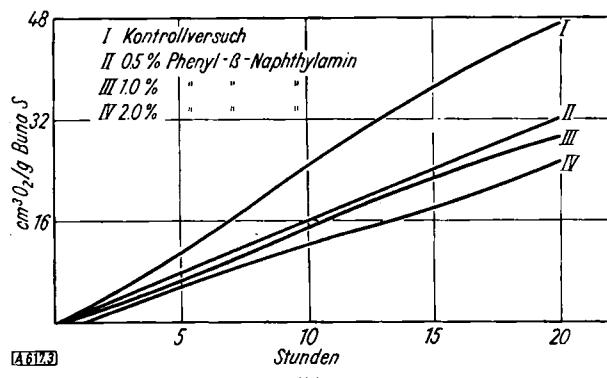


Bild 3
Einfluß des Alterungsschutzmittels auf die Sauerstoff-Absorption von Buna S bei 130 °C

Gut reproduzierbare Alterungsmessungen in kurzer Zeit erlaubt auch die kontinuierliche Bestimmung der Spannungsrelaxation (Streß-Relaxation), die nach Tobolsky⁵⁾ oberhalb 90 °C ein direktes Maß für die eintretende Oxydation ist.

³⁾ Ch. Dufraisse, Rubber Chem. Technol. 11, 268 [1938]; H. Leth-Pedersen, Acta Chem. Scand. 4, 487 [1950]; G. J. v. Amerongen, Rubber Chem. Technol. 19, 170 [1946].

⁴⁾ R. B. Mesrobian u. A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. 2, 463 [1947].
⁵⁾ A. V. Tobolsky, J. B. Prettyman u. J. H. Dillon, J. appl. Physics 15, 380 [1944].

Während die obengenannten Methoden das Ergebnis der Alterung als Summe mehrerer Reaktionen wiedergeben, werden bei der kontinuierlichen Spannungsrelaxation Vernetzung und Cyclisierung vollständig ausgeschaltet und es wird nur der Anteil der Kettenspaltung bestimmt. Dieser kann aber durch Alterungsschutzmittel wesentlich vermindert werden.

Bild 4 zeigt einige Ergebnisse von Vulkanisaten aus Naturkautschuk-Laufflächenmischungen. Alle Vulkanisate mit einem Alterungsschutzmittel geben eine kleinere Spannungsrelaxation als der Kontrollversuch. Daß Phenole in Rußmischungen weniger wirksam als sek. aromatische Amine sind, ist deutlich erkennbar.

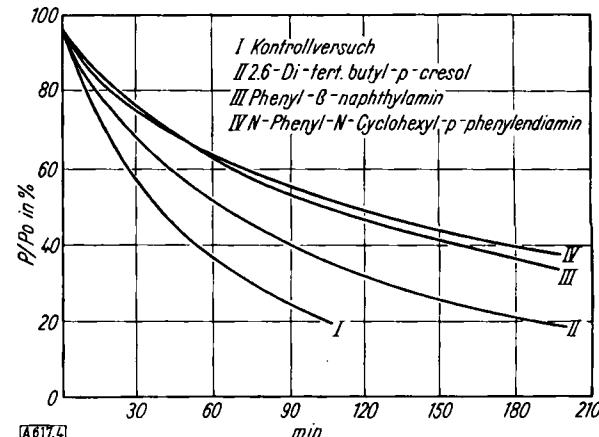


Bild 4
Spannungsrelaxation von Naturkautschuk-Laufflächen-Vulkanisaten bei 130 °C und 200 % Dehnung (Dosierung 1,5%)

Kinetische Oxydationsstudien können vorteilhaft durch Messung der Sauerstoff-Absorption über einen längeren Zeitbereich ausgeführt werden, wie Bild 5 zeigt⁶⁾.

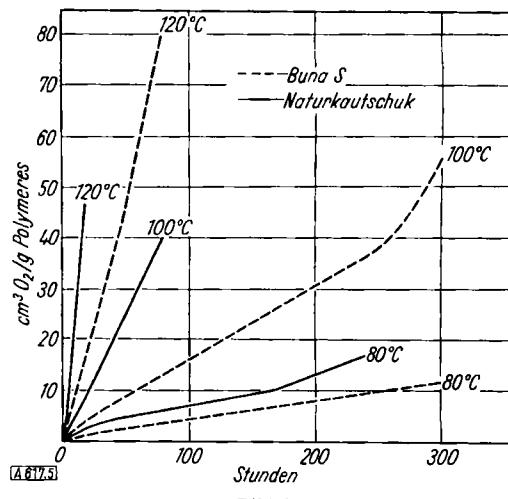


Bild 5
Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption an Laufflächenmischungen aus Naturkautschuk und Buna S in Abhängigkeit von der Temperatur bei 760 mm O₂-Druck

Über einen längeren Zeitbereich kann man den Oxydationsverlauf in drei Stufen einteilen. Bis zu 100 °C findet man sowohl für Naturkautschuk als auch für Buna S eine anfänglich schnelle Sauerstoff-Aufnahme, die bei konstantem Druck als Reaktion erster Ordnung verläuft und bei 100 °C in einigen Stunden, bei 80 °C erst nach längerer Zeit in eine Reaktion nullter Ordnung übergeht. Sobald das Polymere einen definierten Betrag an Sauerstoff absorbiert

⁶⁾ J. R. Shelton u. W. L. Cox, Ind. Engng. Chem. 45, 392 [1953]; J. R. Shelton u. W. Winn, ebenda 38, 71 [1946].

hat, der aber unabhängig von der jeweiligen Reaktions-temperatur ist, schließt sich eine sehr schnelle autokatalytische Reaktion an, die ebenfalls unabhängig von der Versuchstemperatur ist. Bei 120 °C tritt die Initialreaktion nicht mehr ein. Man kann für Buna S bei 120 °C noch einen zeitlich stark begrenzten geradlinigen Verlauf der Sauerstoff-Aufnahme feststellen, während bei Naturkautschuk schon von Beginn an eine autokatalytische Reaktion einsetzt. Diese tritt aber mit Buna erst nach einer Sauerstoff-Aufnahme von ca. 5% ein. Der verschiedenartige Verlauf der Oxydation von Buna und Naturkautschuk beruht aber nicht auf grundsätzlichen Unterschieden in den zugrunde liegenden chemischen Reaktionen, sondern wird nur durch den Grad und die Geschwindigkeit der Oxydation bedingt, die weitgehend abhängig von der Zahl der Doppelbindungen in der Grundkette ist.

Alterungsschutzmittel für Naturkautschuk

Einige typische Alterungsschutzmittel des Handels zeigt Tabelle 2.

Gut wirksam sind sekundäre aromatische Amine, die sich bezüglich ihrer Wirksamkeit nur wenig unterscheiden. Wenn aber bei der Alterung außer Sauerstoff noch andere Faktoren eine Rolle spielen, wie die Ozonisierung oder die Bildung von ErmüdungsrisSEN durch dynamische Beanspruchung, so erweisen sich Phenylnaphthylamine und vor allem Diphenyl-p-phenylen diamin mit ihren Derivaten als besonders wirksam. Sie sind aber auch Ursache gleichzeitiger starker Verfärbung bei der Belichtung. Im Gegensatz dazu verfärben alkylierte Diphenylamine nur wenig, geben aber gleichzeitig auch nur einen begrenzten Schutz gegen die Ozonisierung und die Bildung von ErmüdungsrisSEN.

In der Klasse der heterocyclischen Verbindungen ist 2-Mercapto-benzimidazol ein nicht verfärbendes und im Gemisch mit anderen Verbindungen bei hohen Temperaturen wirksames Alterungsschutzmittel, während das polymere 2,2,4-Trimethyl-dihydrochinolin sowie 5,5'-Dimethyl-acridan unter leichter Verfärbung wieder einen besseren Schutz gegen Ozon- und ErmüdungsrisSEn geben. Bei den Phenol-Derivaten handelt es sich um Verbindungen, die fast ohne Ausnahme nur gegen die Oxydation wirksam

sind und bei der Belichtung nur wenig oder überhaupt keinen Anlaß zur Verfärbung geben. Optimale Wirksamkeit zeigen nur solche Phenole, die in beiden o-Stellungen sowie in der p-Stellung substituiert sind. Der durch die Substitution erzielbare Effekt ist bei synthetischem Kautschuk ausgeprägter als bei Naturkautschuk.

Die Anwendung von Mischungen verschiedener Alterungsschutzmittel bringt oft einen stärkeren Schutz gegen die Oxydation als die der einzelnen Komponenten. So zeigte Semon²⁹⁾, daß eine Mischung aus N,N'-Diphenyl-p-phenylen diamin und Phenyl-β-naphthylamin wirksamer ist als die einzelnen Verbindungen in gleich hoher Dosierung. Daher werden in der Praxis häufig Gemische aus verschiedenen Alterungsschutzmitteln angewendet.

Beachtlich ist auch der Desaktivierungseffekt, den Le Bras³⁰⁾ bei der Kombination von 2-Mercapto-benzimidazol und Phenyl-β-naphthylamin feststellte. Wie aus den Kurven des linken Teiles von Bild 6³¹⁾ hervorgeht, ist die Sauerstoff-Aufnahme des 2-Mercapto-benzimidazol (MB) enthaltenden Vulkanisates nur wenig geringer als die des Kontrollversuches. Ein Gemisch dieser Verbindung mit Phenyl-β-naphthylamin (PBN) zeigt den größten Effekt. Wenn man die Kurven des rechten Bildteiles bis zu einer Gewichtsaufnahme von 0,6% Sauerstoff vergleicht — bei höherer Aufnahme treten sekundäre Reaktionen ein — so ergibt sich, daß z. B. bei einer Sauerstoff-Absorption von

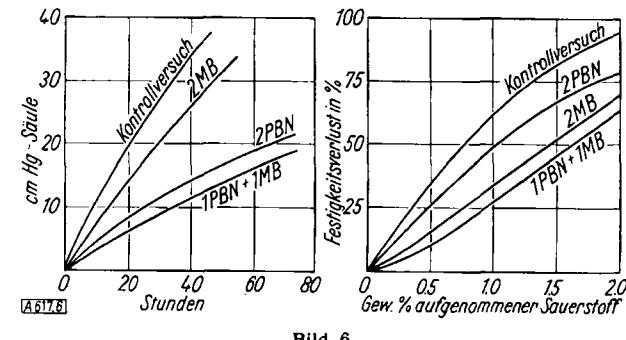


Bild 6
Der Desaktivierungseffekt

Manometrische Sauerstoff-Aufnahme von Vulkanisaten mit maximalem Vulkanisationsgrad bei 80 °C Verlust an Festigkeit in Abhängigkeit von der absorbierten Sauerstoff-Menge

Sek. aromat. Amine u. ähnl. Verb.	Heterocycl. Verb.	Phenole
Alkylierte ⁷⁾ und aralkylierte Diphenylamine ⁸⁾ ...	2-Mercapto-benzimidazol ¹⁶⁾	Mit Styrol aralkyl. Phenol ²⁰⁾
4-Alkoxy ⁹⁾ und 4,4'-Dialkoxy-diphenylamin ¹⁰⁾ ..	Polym. 2,2,4-Trimethyl-di-hydrochinolin ¹⁷⁾ und 6-Phenyl-2,2,4-trimethyl-di-hydro-chinolin ¹⁸⁾	4-Oxy-diphenyl ²¹⁾ 4,4'-Dioxy-diphenyl ²²⁾
Phenyl-α- und -β-naphthylamin ¹¹⁾	Alkylierte ²³⁾ u. aralkylierte Dioxybenzole ²⁴⁾	Alkylierte ²⁵⁾ Phenolsulfide ²⁶⁾
Aldol-α- und -β-naphthylamin ¹²⁾	5,5'-Dimethyl-acridan ¹⁹⁾	Reaktionsprodukte v. Alkyphenolen mit aliph. Aldehyden ²⁷⁾
N,N'-Diphenyl ¹³⁾ und N-Phenyl-N'-cycloalkyl-p-phenylen diamin ¹⁴⁾		Mannich-Basen aus alkyl. Phenolen ²⁷⁾
N,N'-Di-β-naphthyl-p-phenylen diamin ¹⁵⁾		Aminsalz des Komplexes aus 1 Mol Borsäure u. 2 Mol Brenzkatechin ²⁸⁾

Tabelle 2. Einige Alterungsschutzmittel des Handels

- ⁷⁾ A. P. 2419735 [1941], Goodrich, A. W. Sloan; A. P. 2530769 [1950], Goodrich, A. L. Hollis.
⁸⁾ DBP. 895973 [1951], Farbenfabriken Bayer, P. Schneider, E. Herdeckerhoff, G. Fromandi.
⁹⁾ A. P. 1965948 [1933], Goodrich, W. L. Semon.
¹⁰⁾ A. P. 2128100 [1936], DuPont, A. M. Neal.
¹¹⁾ A. P. 1746371 [1926], Goodyear, J. Teppema; A. P. 1725564 [1927], Du Pont, W. S. Cattell, W. A. Douglas.
¹²⁾ DRP. 564912 [1930], I.G.-Farben, E. Ritz, W. Hoffmann.
¹³⁾ A. P. 1884889 [1932], Goodrich, W. L. Semon; A. P. 2078527 [1932], DuPont.
¹⁴⁾ DRP. 702618 [1937], I.G.-Farben, M. Bögemann, O. Bayer, R. Schröter, H. Pohle.
¹⁵⁾ E. P. 317786 [1928], Goodrich, W. L. Semon.
¹⁶⁾ DRP. 557138 [1931], I.G.-Farben, M. Bögemann, K. Kreuter, Th. Weigel.
¹⁷⁾ A. P. 2064752 [1934], Monsanto, J. R. Ingram; A. P. 1958928 Rubber Service Labor., W. Scott.
¹⁸⁾ A. P. 2062885 [1933], Monsanto, J. R. Ingram.
¹⁹⁾ A. P. 1807355 [1931], Naugatuck, W. P. ter Horst.
²⁰⁾ Handelsnamen: Wing Stay S (Goodyear), Age Rite Spar (Vanderbilt), Styphen (Dow Chemical).
²¹⁾ A. P. 1947488 [1929], DuPont, W. S. Calcot, W. A. Douglas.
²²⁾ DRP. 752920 [1930], I.G.-Farben, L. Orthner, W. Siecken.
²³⁾ A. P. 2325152 [1941], Monsanto, R. L. Sibley; A. P. 2511193 [1947], Eastman Kodak, F. R. Bean, T. S. Donovan; A. P. 2506410 [1945], Monsanto, E. S. Blake.
²⁴⁾ DRP. 723589 [1935], I.G.-Farben, L. Rosenthal, H. Meis.
²⁵⁾ A. P. 2364338 [1942], Monsanto, D. J. Beaver.
²⁶⁾ A. P. 2538355 [1949], Cyanamide, A. R. Davis, F. A. V. Sullivan, A. P. 2559932 [1947], ICI, A. St. Briggs, J. Haworth.
²⁷⁾ F. P. 806707 [1936], ICI.
²⁸⁾ A. P. 1902005 [1932], DuPont, I. Williams, A. Morril.
²⁹⁾ A. P. 1975734 [1934], Goodrich, W. L. Semon.
³⁰⁾ J. Le Bras, Rev. gén. Caoutchouc 21, 3, 89 [1944].
³¹⁾ R. Hildenbrand, ebenda 24, 436 [1947].

0,4% der Verlust an Festigkeit für den Kontrollversuch ca. 27% beträgt, für das Phenyl- β -naphthylamin enthaltende Vulkanisat ca. 20% und daß mit 2-Mercaptobenzimidazol oder seinem Gemisch mit Phenyl- β -naphthylamin dieser Verlust am geringsten ist.

Desaktivatoren sind außer 2-Mercaptobenzimidazol auch andere Verbindungen, wie Mercapto-oxazol, Mercapto-pyridin sowie Thioharnstoffe, Thioamide usw. Diese Verbindungen verzögern nicht, wie typische Alterungsschutzmittel, die Sauerstoff-Aufnahme des Vulkanisates, sondern mildern den schädlichen Einfluß der bei der Oxydation gebildeten Peroxyde. Verantwortlich für die desaktivierende Eigenschaft ist die Mercapto-Gruppe, die mit einem Kohlenstoffatom verbunden sein muß, das wiederum mit zwei Stickstoff-Atomen oder mit einem Stickstoff- und einem Sauerstoff-Atom gekuppelt ist, wobei beide Heteroatome nicht unbedingt in einem Ringsystem angeordnet zu sein brauchen. So können auch an Stelle des Phenyl- β -naphthylamins andere sekundäre aromatische Amine angewendet werden.

Stabilisatoren für synthetischen Kautschuk

Viele der genannten Alterungsschutzmittel können auch für synthetischen Kautschuk verwendet werden. Geeignete Verbindungen werden für diesen Anwendungszweck „Stabilisatoren“ genannt. Sie werden sogleich nach der Polymerisation und vor dem Aufarbeiten dem Latex zugegeben.

Weil die an das Polymerisat gestellte Forderung, für allgemeine Zwecke verwendbar zu sein, von den stark verfärbenden Stabilisatoren nicht erfüllt wird, werden sie nur für bestimmte Polymerivate verwendet. Für wenig verfärbende Typen können die in Tabelle 3 genannten alkylierten Diphenylamine und heterocyclischen Verbindungen gebraucht werden. Wenn es jedoch darauf ankommt, nichtverfärbende Polymerivate herzustellen, so ist die Zahl der hierzu geeigneten Verbindungen, die ausschließlich aus der Reihe der Phenole stammen, verhältnismäßig gering.

Schwach verfärbende Verbindungen	Wenig oder nicht verfärbende Verbindungen
Alkylierte ³⁷⁾ und aralkylierte ³⁸⁾ Diphenylamine Polym. 2,2,4-Trimethyl-dihydrochinolin ³⁹⁾ 5,5'-Dimethylacridan ⁴⁰⁾	Mit Styrol aralkyliertes Phenol ⁴¹⁾ Mit Formaldehyd behandelte Kresol-gemische ⁴²⁾ Mit Camphen substit. Kresolgemische ⁴³⁾ tert.-Butylphenol ⁴⁴⁾ , 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol ⁴⁵⁾ Alkyphenole ($C \geq 5$) ⁴⁶⁾ Alkyl- und Cycloalkylnaphthole ⁴⁷⁾ Alkyphenolsulfide ⁴⁸⁾ Part. hydrierte Naphthole ⁴⁹⁾ 2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol) ⁵⁰⁾ Tri-(bis-alkyphenol)phosphit ⁵¹⁾

Tabelle 3

Einige schwach oder nicht verfärbende Stabilisatoren für synthetischen Kautschuk

Optimale Stabilisierung zeigt nur 2,4,6-substituierte Phenole, die aber nur dann nicht mehr verfärbaren sowie keinen nachteiligen Einfluß auf die Plastizität des

³⁷⁾ DRP. 733031 [1938], I.G.-Farben, H. Murke, W. Becker.

³⁸⁾ DRP. 756873 [1939], I.G.-Farben, P. Heisel.

³⁹⁾ DP.-Anm. B 6148 [1943], I.G.-Farben, E. Tempel, K. Buchholz.

⁴⁰⁾ A. P. 2568998 [1944], St. Oil Dev., M. W. Swaney, F. W. Banes.

⁴¹⁾ DP.-Anm. F 4148 [1943], Farbenfabr. Bayer, H. Murke, R. Meyer.

⁴²⁾ DP.-Anm. F 4137 [1942], Farbenfabr. Bayer, R. Meyer, H. Murke.

⁴³⁾ DRP. 702210 [1936], I.G.-Farben, H. Hagen, I. Dennstedt, W. Becker.

⁴⁴⁾ DBP. 871832 [1943], Farbenfabr. Bayer, H. Wolz, H. Holzrichter.

⁴⁵⁾ A. P. 2538355 [1949], Cyanamide, A. R. Davis, F. A. V. Sullivan.

⁴⁶⁾ A. P. 2419354 [1944], United States Rubber, L. H. Howland, B. A. Hunter.

getrockneten Buna-S-Koagulates ausüben, wenn wenigstens eine o-Stellung von einer sterisch hindernden Gruppe besetzt und die p-Stellung durch eine vorwiegend kleine Gruppe von Atomen, vor allem durch die CH₃-Gruppe, substituiert ist. Dieser eigentümliche Einfluß der p-Stellung steht in einer gewissen Analogie zur Hyperkonjugation aromatischer Verbindungen durch p-ständige Methyl-Gruppen.

Alterungsschutzmittel und roher Kautschuk

Wegen seines Gehaltes an natürlichen Alterungsschutzmitteln ist Naturkautschuk vor der Mischungsherstellung verhältnismäßig stabil gegen Oxydation. Unter dem Einfluß von energiereichem Licht und in Gegenwart von Sauerstoff wird Naturkautschuk aber schnell klebrig und bildet bei längerer Einwirkung einen trockenen und spröden Film auf der Oberfläche, der infolge starker Oxydation unlöslich ist. Damit verbunden steigt der durch Aceton- oder alkoholisches Kaliumhydroxyd extrahierbare Anteil. Diese Vorgänge werden durch die Zugabe von sekundären aromatischen Aminen unter erhöhter Sauerstoff-Aufnahme beschleunigt⁴²⁾. So steigert Phenyl- β -naphthylamin in der normalen, bei Vulkanisaten üblichen Dosierung angewandt, die Geschwindigkeit der Oxydation des rohen Kautschuks auf einen vielfachen Betrag. Obwohl sekundäre aromatische Amine wegen ihrer Eigenschaft, die Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk zu verzögern, als wirksame Alterungsschutzmittel betrachtet werden, stellen sie in der Mischung mit rohem Kautschuk Oxydationsbeschleuniger dar. Sekundäre aromatische Amine, wie Phenyl- β -naphthylamin absorbieren im kurzweligen Licht sehr stark. Die auftretenden Radikale, sowie die kurze Kettenlänge der photochemisch aktivierten Produkte können als Ursache der Beobachtungen betrachtet werden, zumal bei Phenolen und an synthetischem Kautschuk bisher keine entsprechenden Befunde festgestellt wurden.

Erst durch die gleichzeitige Zugabe von anderen Verbindungen, wie Schwefel, einigen hellen Füllstoffen, wie auch Benzidin und Nitrophenolen wird die erhöhte Sauerstoff-Absorption wieder auf den normalen, mit rohem Kautschuk beobachteten Wert verringert. Benzidin und Nitrophenole verursachen gleichzeitig eine verstifrende Wirkung, die aber unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes ist. Im Vulkanisat sind diese Verbindungen nur schwach wirkende Alterungsschutzmittel.

Mischungen aus Naturkautschuk und Schwefel nehmen bei der Oxydation weniger Sauerstoff auf als der rohe Kautschuk^{43), 44)}. Wahrscheinlich reagiert der Schwefel mit den Zwischenprodukten der Oxydation, so daß die Bildung von Peroxyden zurückgedrängt wird. Bei der Vulkanisation wird der größere Teil des Schwefels sowohl organisch als auch anorganisch gebunden. Daher sind Vulkanisate, wie Bild 7⁴⁴⁾ zeigt, auch in Gegenwart eines Alterungsschutzmittels leichter oxydierbar als die entsprechenden Kautschukmischungen.

Auch stabilisator-freie Polymerivate, wie z. B. das Sodium-Polymerisat des Butadiens, werden bereits durch die Zugabe von geringen Mengen Schwefel stabiler gegen die Oxydation⁴⁵⁾. In Vulkanisaten nimmt die Geschwindigkeit der Oxydation mit steigendem Gehalt an gebundenem Schwefel zu.

⁴²⁾ J. T. Blake, P. L. Bruce, Ind. Engng. Chem. 33, 1198 [1941].

⁴³⁾ M. Montu, Rev. gén. Caoutchouc 29, 506 [1952].

⁴⁴⁾ J. R. Shelton u. W. L. Cox, Ind. Engng. Chem. 43, 456 [1951].

⁴⁵⁾ A. S. Kusminsky, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 75, 233 [1950].

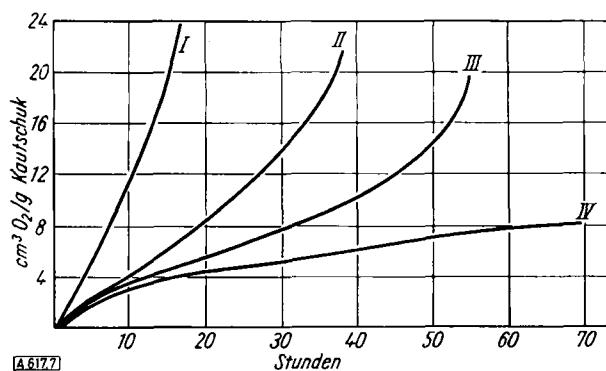


Bild 7

Einfluß des Alterungsschutzmittels auf die Sauerstoff-Aufnahme des Vulkanisates und der nicht vulkanisierten Rußmischung aus Naturkautschuk bei 100 °C

- I Vulkanisiert ohne Alterungsschutzmittel,
 - II Vulkanisiert mit Alterungsschutzmittel,
 - III Nicht vulkanisiert ohne Alterungsschutzmittel,
 - IV Nicht vulkanisiert mit Alterungsschutzmittel

Mechanismus der Oxydation

Auf Grund der Arbeiten von Crige⁴⁶), Farmer⁴⁷), Bol-land⁴⁸), Tobolsky⁴⁹) und anderer kann man mit Sicherheit annehmen, daß die Oxydation von nicht konjugierten Olefinen über Radikalketten verläuft. In der ersten Phase der Oxydation wird bei 1,5-Olefinen ein Wasserstoff-Atom aus der α -Methylen-Gruppe abgespalten, die der Doppelbindung benachbart ist, so daß ein substituiertes Allyl-Radikal gebildet wird. Die Reaktionsfähigkeit der α -Methylen-Gruppe von Olefinen wird dem primär gebildeten Allyl-Radikal zugeschrieben, das sich mit den beiden Strukturformeln in Resonanz befindet.

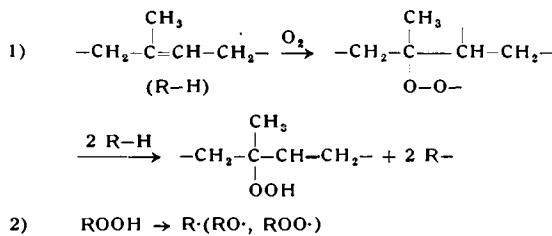


Diese Mesomerie stabilisiert nicht nur das Radikal, sondern bedingt auch, daß die Aktivierungsenergie zur Radikalbildung aus dem Olefin wesentlich geringer ist als diejenige Energie, die erforderlich wäre, um aus der Methylen-Gruppe einer gesättigten Paraffin-Kette ein Wasserstoff-Atom abzuspalten. Weil die Resonanzenergie, die hier 19 kcal beträgt, in dem Augenblick frei wird, wenn sich das Wasserstoff-Atom von dem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatom löst, wird die erforderliche äußere Energie zum Bruch dieser Bindung um 19 kcal verringert und beträgt daher nur noch 80 kcal. Bei 1,4-Olefinen, wie Linolsäureestern, steigt die Resonanzenergie wegen der größeren Möglichkeit zur Bildung von energetisch ähnlichen Strukturen auf 30 kcal. Diese höhere Energie ist verantwortlich für die bereits bei Zimmertemperatur unter schneller Oxydation verlaufende Trocknung des Leinöls.

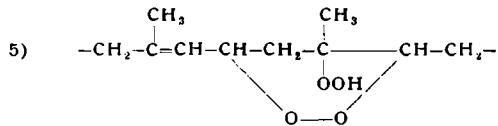
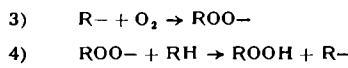
Die Bildung des Allylradikals kann nach *Farmer*⁴⁾ nur über die in untergeordnetem Maße stattfindende Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung erfolgen (s. Tab. 4), wodurch gleichzeitig zwei Radikale gebildet werden. Der Kettenstart kann auch durch Zersetzung bereits gebildeter Hydroperoxyde nach²⁾ eintreten. Hierbei entstehen ebenfalls aktive Radikale. Sind diese einmal entstanden, so bilden sich über die Ketten zunächst Hydroperoxyde. Die Reaktion verläuft ohne Zufuhr äußerer Energie so lange

weiter, wie die Bedingungen dazu ausreichen. Die Kettenlänge kann bei erhöhter Temperatur und unter günstigen Bedingungen Werte bis 100 betragen.

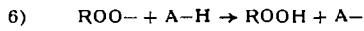
Bildung der Kettenradikale



Kettenwachstum



Kettenübertragung



Kettenabbruch

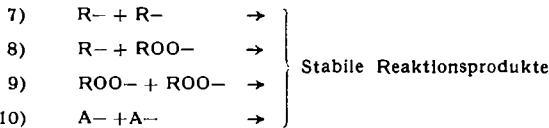


Tabelle 4
Schematische Darstellung des Radikalkettenmechanismus
der Oxydation

An Polyisoprenen, wie Squalen oder Dihydromyrcen konnte bei niedriger Temperatur und bis zu einer Sauerstoff-Aufnahme von ca. 2,0% nur die Hälfte des gebundenen Sauerstoffes als Hydroperoxyd nachgewiesen werden, wogegen bei der Oxydation von Monoolefinen 90 bis 100 % des Sauerstoffes in Hydroperoxyd-Form vorliegen. Nach Bolland⁵⁰⁾ kann man annehmen, daß auch bei der Oxydation von Naturkautschuk das cyclische Peroxyd⁵¹⁾ durch intramolekulare Brückebildung entsteht, in dem aber mit Reagenzien nur das Hydroperoxyd nachweisbar ist. Die Reaktionen (3) und (4) treten so lange ein, bis die Kettenträger in andere Produkte umgewandelt werden, die das Wachstum der Ketten nicht mehr fortsetzen können. Von den hierbei möglichen Reaktionen wird sich die unter (9) genannte überwiegend abspielen, weil das Allyl-Radikal bedeutend reaktionsfähiger als das entsprechende Hydroperoxyd-Radikal ist. Dieses tritt deshalb in einer größeren Konzentration auf, wodurch der Kettenabbruch nach (9) begünstigt wird.

Die inhibierende Wirkung von Verbindungen mit phenolischen Hydroxyl-Gruppen wurde von Bolland⁵¹⁾ bei der Oxydation von Linolsäureestern aufgeklärt. Durch Übertragung der Kette nach (6) wird ein aus dem Phenol stammendes und leicht abspaltbares Wasserstoff-Atom vom Hydroperoxyd-Radikal aufgenommen. Eine Verzögerung der Oxydation kann aber nur dann eintreten, wenn die Stabilität des aus dem Phenol gebildeten Radikals größer als die des Hydroperoxyd- oder Allyl-Radikals ist, und wenn durch Dimerisation nach (10) schließlich eine Inaktivierung stattfindet. Wegen der großen Zahl von Möglichkeiten zur Mesomerie sind deshalb die aus der aromatischen Reihe stammenden Verbindungen die wirksamen Alterungsschutzmittel.

⁴⁸⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 [1939].

⁴⁷) E. H. Farmer u. Mitarb., J. Chem. Soc. [London] 1942, 121; 1943, 119.
⁴⁸) L. B. Sandquist, Rec. Chem. Soc. London 1, 1 [1949].

⁴⁸) J. L. Bolland, Quat. Rev. (Chem. Soc. London) 3, 1 [1949].
⁴⁹) A. V. Tobolsky, Discuss. Faraday Soc. 2, 384 [1947].

⁴⁹) A. V. Tobolsky, Discuss. Faraday Soc. 2, 384 [1947].

⁵⁰) J. L. Bolland u. P. Ten Have, Trans. Faraday Soc. 45, 93 [1949].

⁵¹⁾ J. L. Bolland u. P. Ten Have, Discuss. Faraday Soc. 2, 259 [1947].

Ein weiterer wesentlicher Faktor, der die Wirksamkeit bestimmt, ist die Aktivierungsenergie, die zur Abspaltung des Wasserstoff-Atoms notwendig ist. Ein relativer Ausdruck hierfür ist nach *Bolland*⁵¹⁾ das Redoxpotential, das gleichzeitig auch ein Maß für die Oxydierbarkeit des Alterungsschutzmittels darstellt. Die Kernsubstitution durch Alkyl-Gruppen führt bei Phenolen und auch bei Diphenylamin zu einer Reduzierung des Redoxpotentials und damit gleichzeitig zu einer Steigerung der Wirksamkeit. Das Optimum der Wirkung zeigen aber nur solche Verbindungen, deren Redoxpotential zwischen 0,6 und 0,8 Volt liegt. Verbindungen mit kleinerem Potential werden bei erhöhter Temperatur durch Sauerstoff direkt oxydiert, wie z. B. 1,4-Dioxy-naphthalin.

Kinetische Studien der Oxydation von Vulkanisaten aus Naturkautschuk und Buna, die sekundäre aromatische Amine als Alterungsschutzmittel und Ruß als Füllstoff enthielten, ergaben, daß im Stadium der linearen Sauerstoff-Aufnahme die Geschwindigkeit der Oxydation proportional der Wurzel aus dem Partialdruck des Sauerstoffes ist⁶⁾. Diese Beobachtung ist aber nicht mehr vereinbar mit dem von *Bolland* postulierten Mechanismus des Kettenabbruchs für Phenole. Es ist bekannt, daß Ruß Peroxyde in Radikale spaltet, die eine Oxydationskette einleiten können. Weil aber aromatische Amine den Phenolen als Alterungsschutzmittel in Rußmischungen überlegen sind, kann man annehmen, daß diese in Gegenwart von Ruß die Zersetzung der Peroxyde in einer Richtung herbeiführen, bei der nur stabile Spaltprodukte entstehen, die keinen neuen Kettensatz einleiten können.

Sekundäre Reaktionen am Kautschuk

Im autokatalytischen Stadium der Oxydation werden durch die sehr reaktionsfähigen Zerfallsprodukte der Hydroperoxyde nicht nur neue Radikal-Ketten ausgelöst, sondern es tritt auch eine direkte Reaktion mit den Doppelbindungen ein. Im Verlauf dieser Umwandlungen entstehen mehrere sekundäre Reaktionsprodukte, wie Tabelle 5 mit den Ergebnissen der thermischen Oxydation von

oxyden nach *Böeseken*⁵³⁾ zu Estern. Gleichzeitig kann aus dem RO-Radikal unter Abspaltung einer Alkyl-Gruppe ein Aldehyd gebildet werden, der durch die anschließende Oxydation in eine Säure umgewandelt wird. Wasser und Kohlensäure werden sowohl durch die vollständige Oxydation von niedrigmolekularen Bruchstücken, wie Ameisensäure, als auch durch Decarboxylierung von Säuren oder Dehydratisierung von Hydroperoxyden gebildet.

Einen Vergleich der Oxydationsprodukte des 5-Phenyl-2-pentens mit denen von Naturkautschuk⁵⁴⁾ zeigt Tabelle 6.

Bei der Oxydation des Naturkautschuks entstehen größere Mengen von Hydroxyl-Gruppen, die aber unter den Umwandlungsprodukten des Monoolefins nicht nachgewiesen wurden, weil entweder eine Dehydratisierung zu Olefinen oder eine Veresterung mit den im Überschuß gebildeten Säuren stattfindet. Die durch Anlagerung von

	$C_6H_5CH_2CH_2CH=CHCH_2$ (14,5 % absorbiert O ₂)	Naturkautschuk (11 % absorbiert O ₂)
Peroxyde ...	1	1
Säure	11	4
Ester	27	18
Carbonyl ...	5	4
Hydroxyl ...	—	31
Epoxy ...	—	4
CO ₂	28	—
H ₂ O	28	—
	100	62

Tabelle 6
Verteilung des Sauerstoffes in funktionellen Gruppen und Spaltprodukten in % des bei der Oxydation insgesamt aufgenommenen Sauerstoffes

zwei OH-Radikalen an die Doppelbindung unter anschließender Dehydratisierung gebildeten Epoxyde werden in geringer Menge nur bei der Oxydation des Naturkautschuks gebildet, weil die entspr. niedrig-molekularen Epoxyde des 5-Phenyl-2-pentens mit Säuren leicht unter Esterbildung reagieren können. Weil jedoch unter den Oxydationsprodukten des Naturkautschuks weder das gebildete Wasser noch die Kohlensäure erfaßt wurden, beträgt die Sauerstoff-Bilanz nur 62% des theoretisch möglichen Wertes.

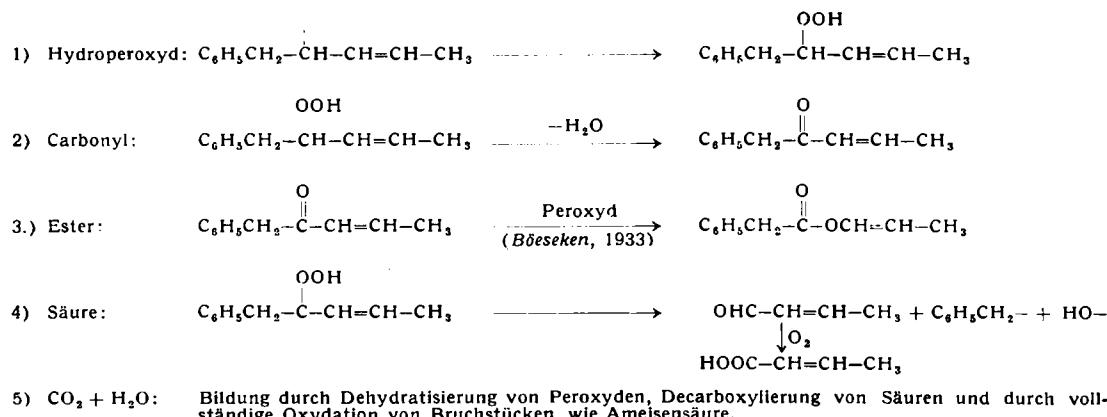


Tabelle 5
Bildung von sekundären Reaktionsprodukten bei der thermischen Oxydation von 5-Phenyl-2-penten.
(J. R. Shelton, Ind. Engng. Chem. 45, 386 [1953])

5-Phenyl-2-penten zeigt⁵²⁾, einem Olefin, das Buna S strukturell ähnlich ist. Die zu Estern führende Reaktion kann so formuliert werden, daß zunächst ein Keton entsteht. Seine Bildung ist neben der hier gezeigten Dehydratisierung auch über die Spaltung des Hydroperoxydes an der O–O-Bindung möglich, wobei zunächst ein RO-Radikal entsteht, das nach der Dehydrierung in ein Keton übergeht. Dieses reagiert dann mit Persäuren oder Per-

⁵²⁾ J. R. Shelton u. W. L. Cox, Ind. Engng. Chem. 45, 386 [1953].

Umwandlungsprodukte des Alterungsschutzmittels

An sekundären aromatischen Aminen lassen sich solche Vorgänge verhältnismäßig leicht durch Bestimmung des kleiner werdenden Anteils der NH-Gruppen im Aceton-Extrakt verfolgen. Über die Struktur der Umwandlungsprodukte kann jedoch wenig gesagt werden. Intensiver beobachtet wurden die Reaktionen der Phenole.

⁵³⁾ J. Böeseken u. A. Soesman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 874 [1933].

⁵⁴⁾ F. Hilton, Trans. Instn. Rubber Ind. 17, 325 [1942].

Die gegenüber den einfachen Phenolen stark vergrößerte Wirksamkeit der entsprechenden 2,4,6-substituierten Verbindungen macht es wahrscheinlich, daß diese mit den bei der Oxydation von Olefinen auftretenden Radikalen in einer anderen Weise reagieren als die nicht substituierten Phenole. An Modellversuchen, die in siedendem Chloroform mit Benzoylperoxyd ausgeführt wurden, erkannten Cosgrave und Waters⁵⁵), daß wirksame Phenole schneller mit den durch thermische Spaltung entstandenen Benzoat-Radikalen reagieren als andere Verbindungen, die als Alterungsschutzmittel weniger wirksam sind. Weil nach Bolland⁵⁶) die für das System Linolsäureäthylester-Benzoylperoxyd-Sauerstoff ermittelten kinetischen Daten für das Kettenwachstum und den Kettenabbruch identisch mit den im Benzoylperoxyd-freien Medium gefundenen Werten sind, können die von Cosgrave und Waters erhaltenen Ergebnisse in einen direkten Vergleich zu der durch Phenol-Derivate verzögerten Oxydation von Olefinen gesetzt werden.

⁵⁵⁾ St. L. Cosgrave u. W. A. Waters, J. Chem. Soc. [London] 1949, 3189; 1951, 388.
⁵⁶⁾ J. L. Bolland, Trans. Faraday Soc. 44, 669 [1948].

Wie Tabelle 7 zeigt, entstehen bei der Reaktion von Phenol mit Benzoylperoxyd nach langer Versuchszeit neben Benzoësäure und einem in nur geringer Menge gebildeten Gemisch aus o- und p-Benzoyloxyphenol hauptsächlich teerartige, tief gefärbte Reaktionsprodukte. Obwohl Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mit aktiven Radikalen reagieren können, wurden hier nur Chlor-freie Reaktionsprodukte ermittelt. In der höheren Ausbeute von 30 bis 40 % bilden p-Kresol und m-4-Xylenol über den von Cosgrave und Waters vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus die entsprechenden o-Benzoyloxyphenole neben einem braun gefärbten Teer.

Aus m-2-Xylenol entsteht in 50proz. Ausbeute das rötlich gefärbte 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon neben einer geringen Menge des entsprechenden Hydrochinons und 5-Benzoyloxy-m-2-xylenol. Mit fast 90proz. Ausbeute bildet Mesitol das 4-Benzoyloxy-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dienon neben Spuren des stark gefärbten 3,5,3',5'-Tetramethylstilben-4,4'-chinons. Aus 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol erhielten Campbell und Coppinger⁵⁷⁾ bei der

⁵⁷⁾ T. W. Campbell u. J. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 74, 1469 [1952].

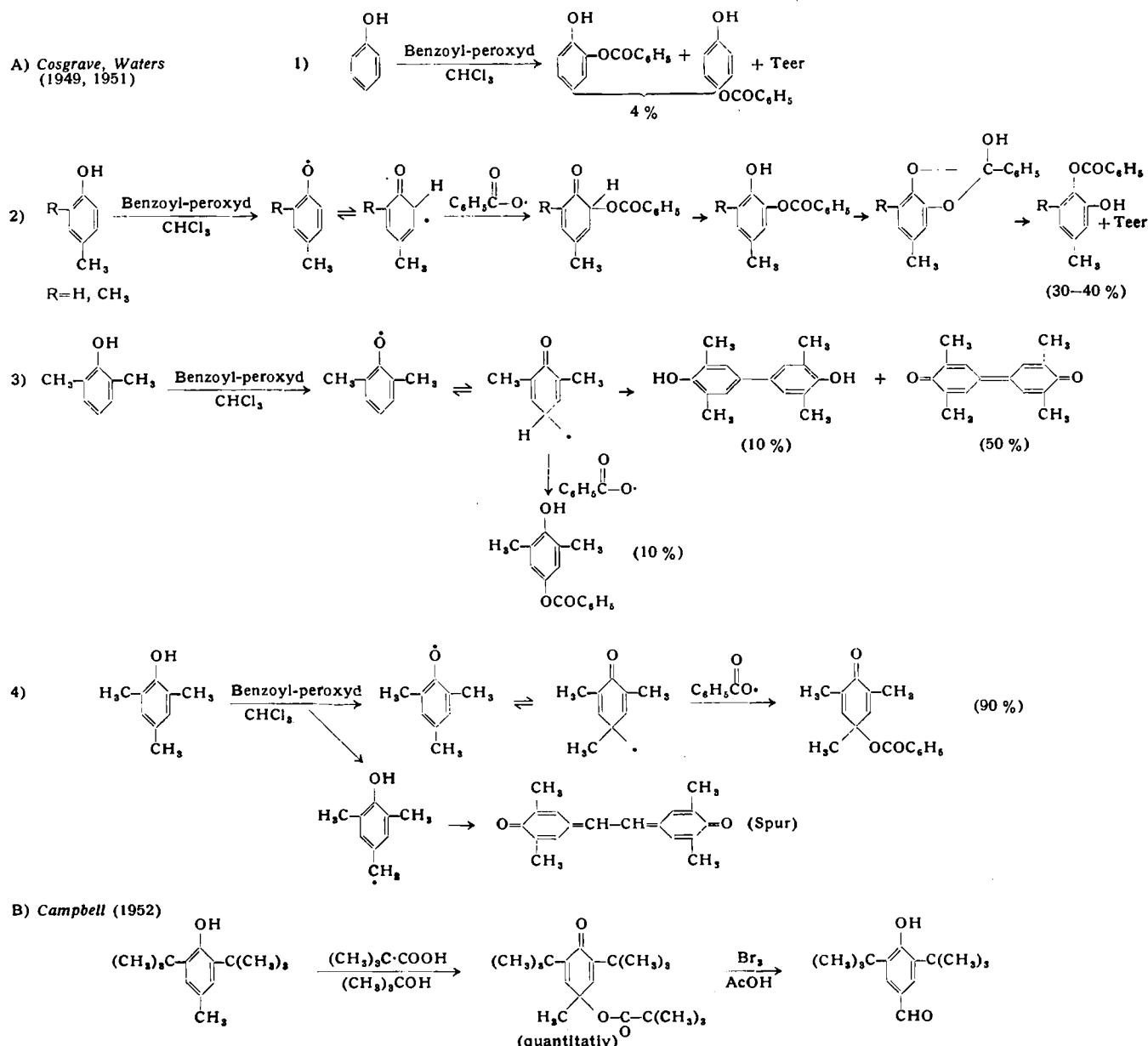
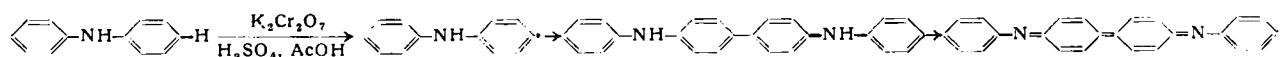


Tabelle 7. Umwandlung von Phenol-Derivaten bei der Reaktion mit Radikalen

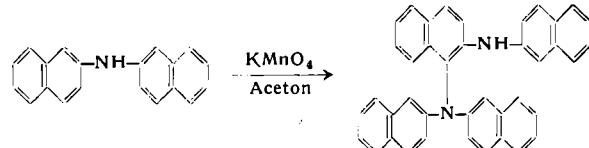
Reaktion mit tert.-Butylhydroperoxyd in tert.-Butanol fast quantitativ das farblose 4-Methyl-4-tert.-butylperoxy-2,6-di-tert.-butylcyclohexa-2,5-dienon, das bei der Einwirkung von Brom in Eisessig den 4-Oxy-3,5-di-tert.-butylbenzaldehyd bildet. Diese Ergebnisse zeigen, daß Alterungsschutzmittel nicht nur Radikalkettenreaktionen verzögern, sondern auch mit den polymeren Peroxy-Radikalen direkt kombinieren können. Diese Reaktion scheint jedoch mit sekundären aromatischen Aminen in einem stärkeren Maß als mit Phenolen einzutreten.

Auch über die Umwandlung sekundärer aromatischer Amine bei der Reaktion mit aktiven Radikalen liegen mehrere Beobachtungen vor, wie Tabelle 8 zeigt.

A) Kehrmann (1922)



B) Wieland, Süster (1912)



C) Rehner (1945)

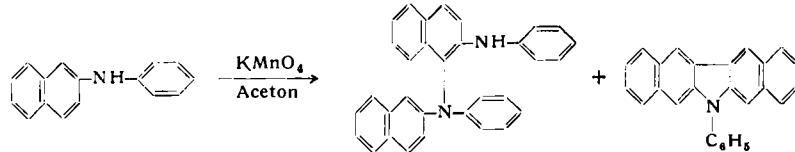


Tabelle 8. Umwandlung von sekundären aromatischen Aminen bei der Reaktion mit Radikalen

Zu diesen Versuchen wurden hauptsächlich anorganische Oxydationsmittel verwendet. Die aus diesen Verbindungen gebildeten Radikale sind nach Waters⁵⁸⁾, ebenso wie das aus Benzoylperoxyd durch thermische Spaltung entstehende Benzoat-Radikal, Dehydrierungskatalysatoren für das sekundäre aromatische Amin. In einem Gemisch aus Eis-

das in den Umwandlungsprodukten, die bei der natürlichen Alterung von Phenyl-β-naphthylamin enthaltenden Vulkanisaten gebildet werden, durch Papierchromatographie des mit diazotierter 1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfosäure gekuppelten Reaktionsgemisches nachgewiesen werden konnte (s. Tabelle 9)⁶²⁾.

PBN			Oxydiertes PBN				3 10 Tl. 2 + 4 Tl. 1	
		1 mit KMnO ₄	2 im Vulkanisat					
R _f -Wert	Farbe	R _f -Wert	Farbe	R _f -Wert	Farbe	R _f -Wert	Farbe	
0,62	Violett	0,8	Rosa	0,8	Rosa	0,8	Rosa	
		0,12	Blau-Violett im U.V.-Licht	0,13	Blau-Violett im U.V.-Licht	0,13	Blau-Violett im U.V.-Licht	
		0,41	Hellorange	0,42	Hellorange	0,43	Hellorange	
		0,68	Orange	0,69	Violett	0,65	Violett	

Tabelle 9

Papierchromatographie von Phenyl-β-naphthylamin (PBN) und seinen Oxydationsprodukten nach der Kupplung mit diazotierter 1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfosäure

essig und Schwefelsäure bildet sich bei der Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumbichromat, nach der Reduktion des gleichzeitig entstandenen Diphenochinon-4,4'-dianils, in 65 proz. Ausbeute N,N'-Diphenylbenzidin (Fp 244 bis 245 °C) neben ca. 10% 2,2'-Dianilino-diphenyl⁵⁹⁾. Im neutralen Medium entsteht aus Diphenylamin mit Kaliumpermanganat in Aceton Tetraphenylhydrazin, aus dem sich im stark sauren Medium wieder N,N'-Diphenylbenzidin

⁵⁸⁾ W. A. Waters, Trans. Faraday Soc. 42, 184 [1946].

⁵⁹⁾ F. Kehrmann u. G. Roy, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 156 [1922].

Die Bildung dieses Umwandlungsproduktes bei der natürlichen Alterung ist aber nur über eine Reaktion möglich, an der aktive Radikale beteiligt sind. Hieraus ergibt sich eine weitere experimentelle Stütze für den Radikalcharakter der bei der Oxydation von Kautschuk eintretenden Reaktionen.

Eingeg. am 16. Juli 1954 [A 617]

⁶⁰⁾ A. Wieland u. H. Süster, Liebigs Ann. Chem. 392, 169 [1911].

⁶¹⁾ J. Rehner, F. W. Bauer u. S. B. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 67, 605 [1945].

⁶²⁾ P. Schneider, 3. Rubber Technol. Conf. 1954, London (im Druck).