

锌与噻唑衍生物的配位化合物 及其应用研究*

张文韬

(内蒙古民族师范学院 028043)

摘要 合成了锌与巯基苯并噻唑衍生物的配位化合物,并对其进行了工业应用试验研究。结果表明,合成的配位化合物 ZDCZ 和 ZDM 分别等量代替促进剂 CZ 和 DM,氧化锌用量可分别减少 40%和 50%,成本降低,而胶料物化性能基本不变。

关键词 硫化促进剂,活化剂

N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)和二硫化二苯并噻唑(DM)是后效性促进剂,由于其硫化特性较好,硫化胶性能优良,在橡胶工业中应用较广,消耗量较大。

为了增大硫化促进剂的活性,应用促进剂的同时往往配以活化剂,如氧化锌等。但受反应温度、反应时间等因素影响,氧化锌在硫化过程中不能完全参加反应,因而其实际用量要比理论用量多。不必要的过量氧化锌会造成原料的浪费和制品成本的提高。

按硫化反应机理^[1],活化剂与促进剂的配合反应是硫化过程中的重要一环。如能预先将二者融为一体,将有可能提高活化剂和促进剂的利用率。从这一点出发,本文合成了锌离子与促进剂 CZ 和 DM 的配位化合物,并对其进行了工业应用研究。

1 配位化合物的合成

1.1 锌离子与促进剂 DM 配位化合物(ZDM)的合成

将 27.2g ZnCl₂ 溶于 150mL 有机溶剂 A 中,在加热回流条件下将其逐滴加入到含有 66.4g 促进剂 DM 的 1000mL 有机溶剂 B 的溶液中,搅拌反应 2h,得到黄色沉淀,过滤、洗涤和干燥,得黄色固体粉末 92.6g,产率

98.8%(以 DM 计)。

1.2 锌离子与促进剂 CZ 配位化合物(ZDCZ)的合成

合成方法同 1.1,得到白色固体粉末,产率 96%(以 CZ 计)。

1.3 配位化合物的物理性质及结构特征

ZDM 为黄色固体粉末,165℃开始分解,溶于甲苯、苯和乙醇等溶剂。

ZDCZ 为白色固体粉末,熔点 149℃,溶于丙酮、甲醇和二硫化碳等溶剂。

元素分析:C,H 和 N 用 PE2400 型元素分析仪测定,Zn 的含量用络合滴定法测定,结果如下(%)**:

元素	ZDM	ZDCZ
C	36.39(35.80)	47.23(46.95)
H	1.80(1.71)	4.66(4.82)
N	5.75(5.98)	8.16(8.43)
Zn	13.89(13.52)	9.34(9.78)

红外(IR)光谱用 Nicolet-170SX 型仪测定,结果如下(cm⁻¹):

ZDM $\nu_{C=C} + \nu_{C=N}$ 1462S, 1425VS,
 ν_{C-S} 708W, ν_{Zn-N} 329, 298W, ν_{Zn-Cl} 308,
278W;

ZDCZ $\nu_{C=C} + \nu_{C=N}$ 1469S, 1450VS,

* 内蒙古自治区自然科学基金资助课题。

** 括号内为理论值。

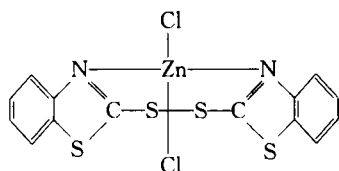
$\nu_{N=N-S}$ 1407S, ν_{N-H} 3240S, ν_{Zn-N} 328, 290W,
 ν_{Zn-Cl} 305, 278W。

ZDCZ 紫外(UV)光谱用 UV-240 型仪
 测定(nm): 290, 250。

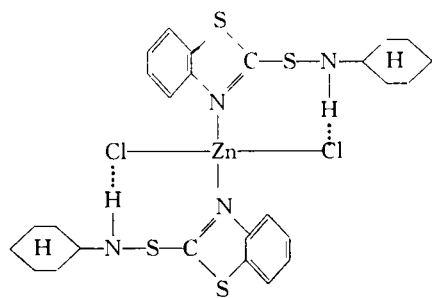
在 IR 谱中, 两个配位化合物的 $\nu_{C=C} +$
 $\nu_{C=N}$ 均比原配体低, 表明噻唑环上的 N 与 Zn
 配位^[2], 在低频部分的吸收峰可分别归属于
 $Zn-N$ 和 $Zn-Cl$ 的伸缩振动^[3-5]; 在 ZDCZ
 的 IR 谱中, ν_{N-H} 比原配体的 ν_{N-H} (3280
 cm^{-1}) 低, 表明配位化合物有氢键形成^[6]。

在 UV 谱中, 在 250nm 的吸收带归属于
 噻唑环上 C-S 键上的 $n-\sigma^*$ 跃迁^[8], 在
 290nm 的吸收带属荷移跃迁^[8]。

根据以上分析, 参照已知配位化合物, 认
 为该配位化合物具有如下四面体结构^[9]:



ZDM 的结构



ZDCZ 的结构

2 应用试验

本文以 ZDM 和 ZDCZ 分别替代 DM 和
 CZ 进行了应用试验。

2.1 ZDCZ 用于擦布胶

擦布胶料的基本配方: 三段 NR 塑炼胶
 90.27, 松香 SBR 10.0, 硬脂酸 1.5, 防
 老剂 RD 1.0, 防老剂 A 0.5, 高耐磨炭黑
 20.0, 半补强炭黑 10.0, 松焦油 12.0,

古马隆树脂 5.0, 碳酸钙 60.0, 水杨酸
 0.2, 硫黄 2.2。其中 1[#] 配方: 促进剂 CZ
 1.0, 氧化锌 5.0; 2[#] 配方: 促进剂 ZDCZ
 1.0, 氧化锌 5.0; 3[#] 配方: 促进剂 ZDCZ
 1.0, 氧化锌 3。

擦布胶料的物理机械性能如表 1 所示。

表 1 擦布胶料的物理机械性能

项 目	配方 编 号		
	1	2	3
流变仪数据(138℃)			
$M_H, N \cdot m$	60	56.5	54.5
$M_L, N \cdot m$	0.7	0.5	0.7
t_{10}, min	10.8	11.4	10.6
t_{90}, min	16.7	18.4	17.5
硫化条件: 143℃ × 30min			
拉伸强度, MPa	15.98	17.47	17.40
扯断伸长率, %	545	575	570
压缩永久变形, %	28	26	28
300%定伸应力, MPa	5.83	5.99	5.78
邵尔 A 型硬度, 度	63	63	62

2.2 ZDM 用于传动带

传动带胶料基本配方: NR 100; 硫黄
 2.5; 硬脂酸 2.3; 填充剂 75; 软化剂 18。
 1[#] 配方加促进剂 DM1.5 份, 氧化锌 5.6 份;
 2[#] 配方加促进剂 ZDM1.5 份, 氧化锌 2.8
 份。

传动带胶料物理机械性能如表 2 所示。

表 2 传动带胶料物理机械性能

项 目	配方 编 号	
	1	2
流变仪数据(138℃)		
$M_H, N \cdot m$	38	44
$M_L, N \cdot m$	4	5
t_{10}, min	8	8
t_{90}, min	5.7	8
硫化条件: 143℃ × 30min		
拉伸强度, MPa	9.30	9.00
扯断伸长率, %	350	370
压缩永久变形, %	25	30
邵尔 A 型硬度, 度	55	57
老化系数(70℃ × 72h)	0.82	0.70

2.3 ZDM 用于胶板

胶板胶料基本配方: NR 50, SBR 50,

硫黄 2.7, 填充剂 80, 软化剂 12。1[#]配方加促进剂 DM2.0 份, 氧化锌 4.0 份; 2[#]配方加促进剂 ZDM2.0 份, 氧化锌 2.0 份。

胶板胶料物理机械性能见表 3。

表 3 胶板胶料物理机械性能

项 目	配 方 编 号	
	1	2
流变仪数据(138℃)		
$M_H, N \cdot m$	50	50
$M_L, N \cdot m$	7	7
t_{10}, min	6	6
t_{90}, min	11.8	8.4
硫化条件: 143℃×30min		
拉伸强度, MPa	3.20	3.00
扯断伸长率, %	300	350
压缩永久变形, %	30	35
邵尔 A 型硬度, 度	70	72
老化系数(70℃×72h)	0.65	0.54

2.4 ZDM 用于胶板和传送带批量生产中

(1) 胶板胶料

胶板胶料的基本配方: NR 30, BR 70, 硫黄 1.9, 硬脂酸 2.5, 重晶石 125, 碳酸钙 175, 机油 25, 石蜡 2.5, 大红 1。1[#]配方加促进剂 DM0.6 份, 促进剂 M0.6 份, 氧化锌 5 份; 2[#]配方加促进剂 ZDM1.2 份, 氧化锌 2.5 份。

胶板胶料的物理机械性能见表 4。

(2) 传动带胶料

传动带胶料基本配方: NR 100, 硫黄 2.3, 硬脂酸 2, 碳酸钙 73, 机油 13, 古马

隆树脂 10, 陶土 33, 汉黄 0.7。1[#]配方加促进剂 DM0.8 份, 促进剂 M0.53 份, 氧化锌 4.7 份; 2[#]配方加促进剂 ZDM1.3 份, 氧化锌 2.3 份。

传动带胶料的物理机械性能见表 5。

表 5 传动带胶料的物理机械性能

项 目	配 方 编 号	
	1	2
塑性值		
流变仪数据(138℃)	0.55	0.54
焦烧时间, min	6	6.2
正硫化时间, min	10.0	10.0
硫化条件: 143℃×30min		
拉伸强度, MPa	16.05	16.24
扯断伸长率, %	460	475
扯断永久变形, %	10	11
邵尔 A 型硬度, 度	58	58
粘合强度, $N \cdot (2.5cm)^{-1}$	79	80

(3) 输送带胶料

输送带胶料基本配方: NR 100, 再生胶 4, 硫黄 2.5, 硬脂酸 2.3, 碳酸钙 66, 松焦油 13, 古马隆 10, 通用炭黑 13, 松香 3.3。1[#]配方加促进剂 DM0.9 份, 氧化锌 5 份; 2[#]配方加促进剂 ZDM0.9 份, 氧化锌 2.5 份。

输送带胶料的物理机械性能见表 6。

3 结论

用 ZDCZ 等量代替 CZ, 氧化锌用量减少

表 4 胶板胶料的物理机械性能

项 目	配 方 编 号	
	1	2
塑性值		
流变仪数据(138℃)	0.30	0.31
焦烧时间, min	3	3.5
正硫化时间, min	8	7.5
硫化条件: 143℃×30min		
拉伸强度, MPa	25.4	25.5
扯断伸长率, %	274	270
扯断永久变形, %	21	19
邵尔 A 型硬度, 度	75	74

表 6 输送带胶料的物理机械性能

项 目	配 方 编 号	
	1	2
塑性值		
流变仪数据(138℃)	0.58	0.57
焦烧时间, min	8	8.2
正硫化时间, min	12	12.5
硫化条件: 143℃×30min		
拉伸强度, MPa	18.1	18.2
扯断伸长率, %	520	522
扯断永久变形, %	9.6	9.7
邵尔 A 型硬度, 度	55	56
粘合强度, $N \cdot (2.5cm)^{-1}$	82	81

40%，胶料物理机械性能与原配方基本一致；用 ZDM 等量代替 DM 用于胶板和传动带生产中，氧化锌用量减半，产品的各项物理机械性能指标与原配方基本一致，而且可以消除原配方生产中出现脱辊现象，混炼速度也有提高。由于 ZDCZ 和 ZDM 的生产成本明显比 CZ 和 DM 低，且使用 ZDCZ 和 ZDM 可减少氧化锌用量 40%—50%，所以使用 ZDCZ 和 ZDM 的经济效益十分可观，值得推广使用。融活化剂与促进剂为一体也是开发新型硫化促进剂的新途径。

致谢 本文得到呼和浩特橡胶厂和通辽橡胶厂丁景文、王恒平、马景芳和张永德等同志的大力支持，在此一并致谢。

参考文献

- 1 Bateman L. *et al.* Chemistry of Vulcanisation. London: MacLaren & Sons Ltd. New York: John Wiley & Sons. 1963:532
- 2 Когин С. Г. Горновский А. Д. Коган В. А. и др. Комплексные соединения двухвалентных металлов с 2-амино-2,3-диметробензотиа золами. *Ж. неорг. химии*, 1969;14:1428—

1432

- 3 De Filippo D., Preti C. Nickel(II) and cobalt(II) complexes with thiazolidine-2-thione. *J. Chem. Soc.*, 1970; 11:1904—1908
- 4 Duff E. J., Hughes M. N., Rutt K. J. Complexes of thiazoles. Complexes of 2-amino-2-chloro- and 2-methylbenzothiazole with cobalt(II), copper(II) and zinc(II) salts. *J. Chem. Soc.*, 1969;14:2101—2105
- 5 Duff E. J. Hughes M. N., Rutt K. J. Complexes of benzothiazole with cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) halides, thiocyanates and perchlorates. *J. Chem. Soc.*, 1968;10:2354—2357
- 6 Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений -М.: Мир, 1966:441
- 7 Janseen M. J. Physical properties of organic thiones. Part I. Electronic absorption spectra of nitrogen containing thione compounds. *Rec. Trav. Chin.*, 1960;79(2):454—463
- 8 Ellis B. Griliths P. J. The ultraviolet spectra heterocyclic thioamides and hydrogen bonding. *spectrochim. Acta. Chem.*, 1966;22(9):2005—2032
- 9 Campbell M. J., Card O. W., Grieskowiak K. Complexes of 2-aminobenzothiazole with cobalt(II) and nickel(II). *J. Chem. Soc.*, 1970;4:672—675

收稿日期 1995-10-12

Study on Complex Compounds of Zinc and Thiazole Derivatives and Their Application

Zhang Wentao

(Nei Menggu National Teachers Training College 028043)

Abstract The complex compounds of zinc and mercaptobenzothiazole derivatives were synthesised and investigated on their industrial application. The results showed that the replacement of accelerators CZ and DM respectively by the resultant complex compounds ZDCZ and ZDM resulted in the decrease of zinc level respectively by 40% and 50%, and a lower cost without remarkable change in the physical properties of rubber compound.

Keywords accelerator, activator