

橡胶防老剂 RD 性能改进的研究

李育佳 丁龙福 张志炳

(南京大学化学化工学院化工系 210093)

余传文 赖纪煌

(南京化工厂 210038)

摘要 通过对橡胶防老剂 RD 生成反应的基础研究,确定了两步法合成 RD 的工艺路线,优化了反应条件。改进后的产品与国外最新同类产品 Antigene FR 质量指标相符,在二、三、四聚体含量、软化点及外观等方面均有改善,在橡胶中的应用性能更加优越。

关键词 防老剂 RD, Antigene FR, 合成

防老剂 RD 是我国防老剂中产量最大的品种之一。1996 年排产近万吨,约占全国防老剂产量的 1/3。国内目前生产防老剂 RD 的厂家有 10 余家,其生产工艺通常是以苯胺与丙酮为原料,用盐酸作催化剂,经成盐、缩聚、中和、水洗得到产品。产品中的有效成分为 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(TMDQ)的二、三、四聚体,其中二聚体含量对 RD 的抗老化性能有影响。国产 RD 的 TMDQ 的二、三、四聚体的总含量只占 30% 左右。日本住友化学公司新近开发了同类产品 Antigene FR,其 TMDQ 的二、三、四聚体的含量达 80% 以上,它在橡胶中的应用性能优越,减少了使用 RD 时存在的缺陷。因此,在引进子午线轮胎生产线中国产防老剂 RD 的应用受到了限制。尽快提高我国防老剂 RD 的内在质量,已经是迫在眉睫的任务。从 1993 年起,南京大学化学化工学院化工系与南京化工厂紧密协作,对丙酮与苯胺在酸性催化剂下的反应动力学、工艺路线的选择、优化工艺条件、应用实验等作了研究,并对所得产品与进口 FR 在质量和应用方面作了对比。结果表明,经过改进后的产品完全满足子午线轮胎生产的要求。本文是系列研究之一。

1 实验

1.1 基础研究

1.1.1 缩合和聚合反应催化剂的选择

以丙酮和苯胺为原料,分别选用盐酸^[1]、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[2]、催化剂 A 为催化剂,在相同的条件下进行缩合反应,蒸馏得到单体。单体再用草酸^[3]、对甲苯磺酸^[4]、催化剂 B 为催化剂,在相同条件下聚合反应得到产品。

1.1.2 异亚丙基丙酮(MO)与苯胺在催化剂 A 存在下缩合反应的动力学

在四颈瓶中加入重蒸 MO、重蒸苯胺及催化剂 A,搅拌加热,改变温度和带水剂进行试验,定期抽样进行气相色谱分析。色谱分析条件如下:仪器采用 101G 型气相色谱仪(上海分析仪器厂产),载体为白色 101 硅烷化载体(40—60 目),涂布 1% KOH,固定液为 5% 的 SE-30,柱长为 2m,载气为 H_2 ,流速为 $30\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,电流为 200mA,柱温为 140°C ,气化室温度为 250°C ,进样量为 $1\mu\text{L}$ 。

1.2 合成试验

丙酮、苯胺、催化剂 A、带水剂以一定比例投入反应瓶,搅拌、升温,在高于 90°C 下反应,蒸出单体,单体再经催化剂 B 聚合得到产品。所得产品进行液相色谱分析。分析条

件如下:仪器采用 Waters 510 高效液相色谱泵和 Waters 486 可变紫外检测器,分离柱为 Waters NOVA-PAK C18 柱 ($\Phi 3.9\text{mm} \times 150\text{mm}$),流动相为四氢呋喃/水(40/60),流速为 $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,紫外线波长为 254nm ,进样量为 $2\mu\text{L}$ 。

1.3 性能对比试验

将商品 RD 与改进后的 RD 进行下列性能对比试验。

1.3.1 喷雾试验

配方:NR 100;高耐磨炭黑 45;氧化锌 5;硬脂酸 3;加工油 3;硫黄 2.5;防老剂 变量。按上述配方(未硫化)在 30°C 下进行喷雾试验,记录其开始喷雾的时间。

1.3.2 不溶性硫黄的稳定性试验

将 100 份 NR、3 份不溶性硫黄和 2 份防

老剂进行配合,制成胶片(热压, $50^\circ\text{C} \times 30\text{min}$),热处理(60 和 120°C 各 1h)后,观察不溶性硫黄的稳定性。

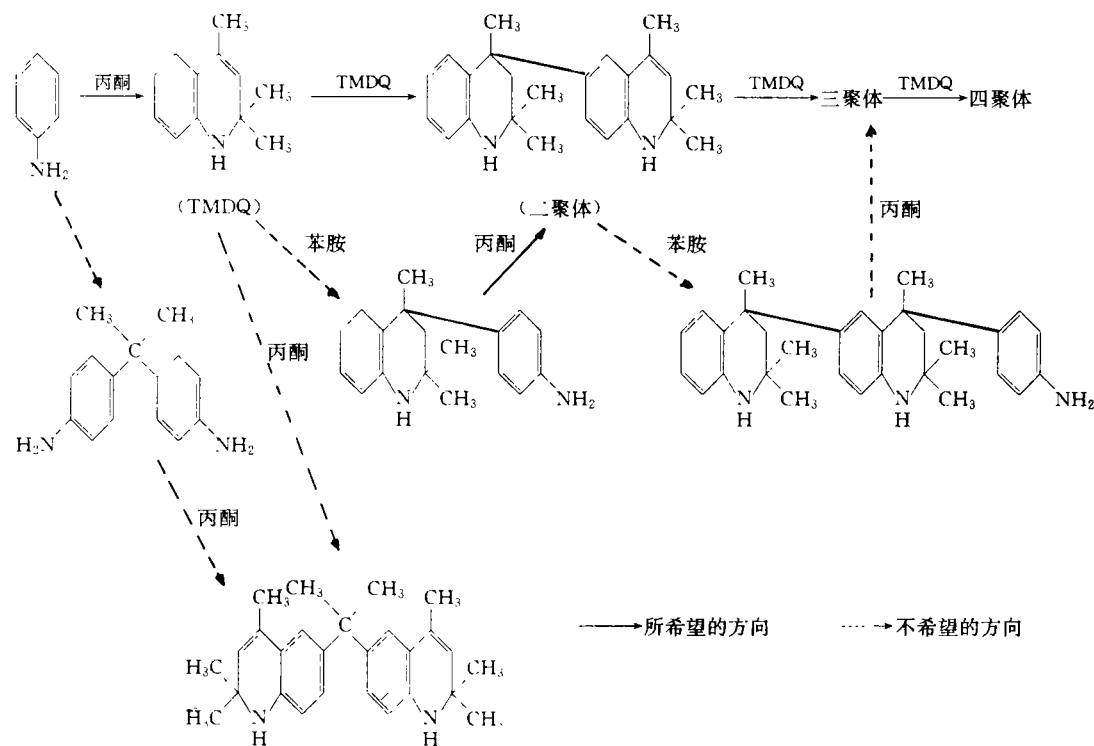
1.3.3 胶料性能试验

配方:NR 100;高耐磨炭黑 45;氧化锌 5;硬脂酸 3;加工油 3;硫黄 2.5;促进剂 CZ 0.5;防老剂 变量。在 140°C 下硫化 40min 。按 JISK 规定进行耐热性和耐屈挠性试验。

2 结果与讨论

2.1 工艺路线的选择

丙酮和苯胺在催化剂存在下,有可能发生相当复杂的反应,我们可用下式简单表示:



为了控制反应向所希望的方向进行,除了选择合适的催化剂和反应条件外,将缩合和聚合反应分开进行(即采用两步法)也是一项重要的措施。这种工艺路线得到的产品二、三、四聚体含量高,杂质含量少。

对于缩合反应,我们分别用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、盐酸和催化剂 A 在相同条件下做了实验。结果表明,用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂时,苯胺极易被二价铜离子氧化,产生大量杂质,另外后处理较为困难,中和后很难以过滤,

因此 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不适宜作为催化剂。用盐酸作催化剂时,苯胺转化率平均为 63.4%,生成的 RD 单体量少,而以催化剂 A 作催化剂时,苯胺转化率可达 77% 以上,生成的 RD 单体量多,且催化剂可多次使用,因此选定催化剂 A 为缩合反应催化剂。

对于单体聚合反应的催化剂,由于使用对甲苯磺酸时反应时间较长,使用草酸时反应的转化率较低,因此选定催化剂 B 为催化剂。

2.2 缩合反应的动力学

由于在缩合反应阶段可能发生多种反应^[5,6],因而如何减少副反应的发生,提高 TMDQ 的生成率成为我们重点研究的问题。在实验中我们发现,丙酮和苯胺在催化剂 A 存在下的反应过程中,即使在较低温度下也很快就有大量 MO 产生。我们以 60℃ 下的反应为例,反应 20min 后,体系中 MO 的浓度达到 $0.27\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此有理由认为,二分子丙酮先缩合成 MO,MO 再与苯胺缩合成 TMDQ 这条路线是我们希望的主要反应,这与 C. C. Tung 等的报告相符^[7]。由于对丙酮生成 MO 的过程研究得较为成熟,因此考察 MO 与苯胺的反应动力学对工艺条件的优化无疑是十分有用的。

2.2.1 无带水剂时的反应动力学

在催化剂 A 存在下,除 MO 与苯胺缩合生成 TMDQ 外,MO 自身也可能进行缩合。我们分别在不同温度下做了对比试验,这里仅以 80℃ 的反应为例予以说明。反应 30min 后,MO 自缩合的消耗量仅为 $0.045\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而 MO 与苯胺的反应中 MO 的消耗量却为 $2.88\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这说明 MO 的自缩合反应与 MO 和苯胺的缩合反应相比可忽略不计。因而可用 MO 的浓度变化来研究 MO 与苯胺的反应动力学。

不同温度下 MO 的峰面积倒数与时间的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出,MO 的峰面积倒数与时间呈线性关系,而 MO 的浓

度与峰面积的关系又是在线性范围内的,因而 MO 的浓度倒数随时间也是呈线性变化的,由此可知 MO 与苯胺的反应为二级反应。从图上的直线斜率可求出不同温度下的反应速率常数,结果见表 1。

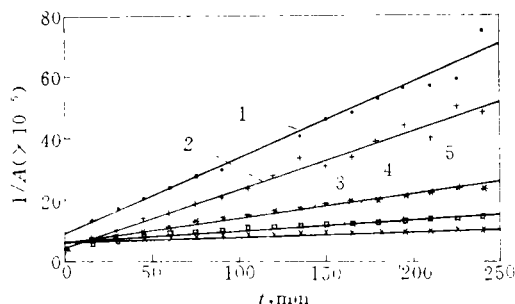


图 1 不同温度下 MO 的峰面积倒数与时间的关系图

1—90℃; 2—80℃; 3—65℃; 4—50℃; 5—35℃

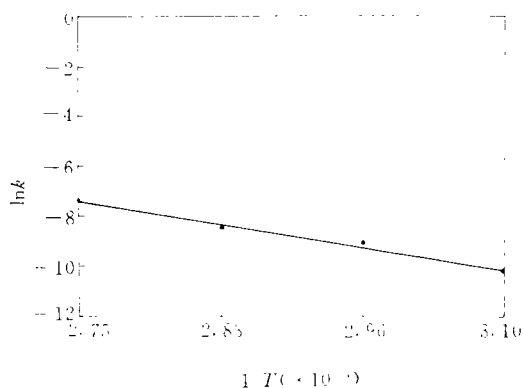
表 1 MO 与苯胺在不同温度下的反应速率常数

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
90	0.0141
80	0.0115
65	0.00473
50	0.00206
35	0.00074

由表 1 可知,MO 与苯胺缩合反应的速率常数随温度的升高而增大。65—80℃ 速率常数的增加比 80—90℃ 增加的多,80℃ 以上速率常数增加较少。

根据 Arrhenius 公式,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,结果见图 2。

由图 2 的直线斜率可求出活化能 $E_a = 54\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。我们从 MO 自缩合反应的数据得知,MO 自缩合的反应活化能 $E_a = 68\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当温度升高时, E_a 大的反应速率增大的倍数比 E_a 小的反应速率增大的倍数多,所以,升温虽使 MO 与苯胺的反应速率加快,但同时也会使副反应速率增大。因此控制一适当温度,对提高 TMDQ 的转化率,减少副反应产物是有利的。这从图 1 中高温时直线的线性较差也得到了证实。

图2 MO与苯胺反应的 $\ln k-1/T$ 关系图

2.2.2 带水剂存在下MO与苯胺反应的反应常数

我们分别以环己烷和苯作带水剂来进行研究,结果见表2。

表2 带水剂存在下的反应速率常数

带水剂	$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
环己烷	75	1.63×10^{-2}
苯	80	1.63×10^{-2}

将上述数据与同温度下不加带水剂所得的数据(见表1)相比,可发现加入带水剂后的反应速率明显变大,这说明加入带水剂后能及时将缩合反应生成的水从体系中移去,可加快缩合反应的进行。

2.3 改进后的产品质量

将合成得到的产品与日本FR的质量指标进行对比,结果示于表3。改进RD与进口FR的液相色谱图如图3和4所示。

由以上结果可以看出,经过改进得到的产品完全达到了进口FR的水平。

2.4 性能对比

2.4.1 喷霜试验结果

改进RD与商品RD在相同条件下进行喷霜试验的结果如表4所示。从表4可以看出,加入改进RD后可使未硫化橡胶产生喷霜现象的时间延长,因此改进RD与橡胶混合时的相容性更好。

表3 改进RD与进口FR产品质量指标对照

项 目	商品 RD	改进 RD	进口 FR
软化点, $^\circ\text{C}$	70—85	94.5	94.0
二聚体, %	15.67	40.48	39.2
三聚体, %	7.63	29.85	27.30
四聚体, %	3.20	16.94	16.50
二、三、四聚体总量, %	26.50	87.00	83.00
伯胺, %	6.3	<1.0	<1.0
外观	琥珀~浅棕	浅琥珀色	浅琥珀色

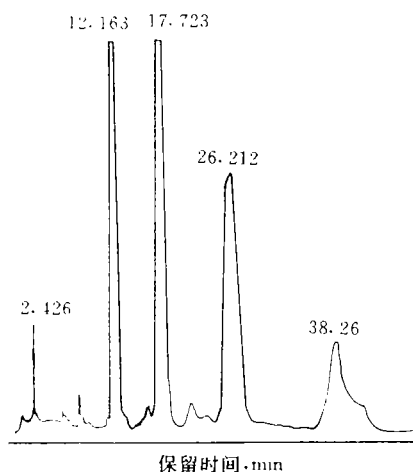


图3 改进RD的液相色谱图

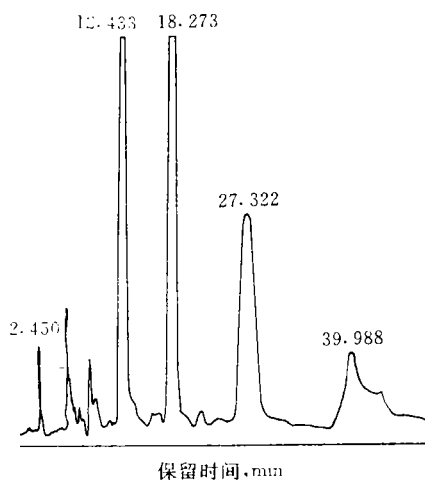


图4 进口FR的液相色谱图

表4 改进 RD 与商品 RD 的喷霜试验结果对比

防老剂用量,份	开始喷霜时间,d	
	商品 RD	改进 RD
0.5	2	7
1	2	5
2	1	4

2.4.2 不溶性硫黄的稳定性

添加商品 RD 的胶料,不溶性硫黄在 70℃ 以上溶解,而加入改进 RD 的胶料,到 110℃ 时不溶性硫黄尚未溶解。由此说明,改进 RD 大幅度提高了不溶性硫黄的稳定性。

2.4.3 胶料性能

加有改进 RD 与商品 RD 的胶料在相同条件下进行耐热试验和耐屈挠试验的结果分别示于图 5 和 6。

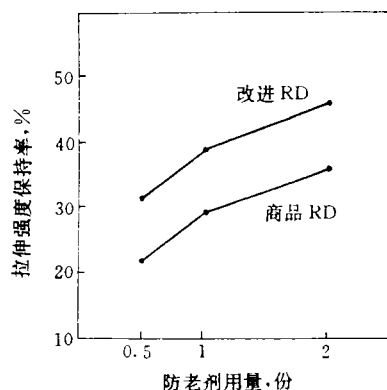


图5 含改进 RD 与商品 RD 胶料的耐热试验结果对比

从图 5 可以看出,含改进 RD 的胶料耐热老化效果更加优异,因而可减少其在橡胶制品中的添加量,以降低成本。

从图 6 可以看出,加入改进 RD 的胶料的龟裂长度小于加入商品 RD 的胶料龟裂长度。这说明改进 RD 比商品 RD 的胶料耐屈挠性能好。

综合上述性能对比试验结果可以看出,采用新工艺路线合成的产品性能优于目前国内的商品 RD。

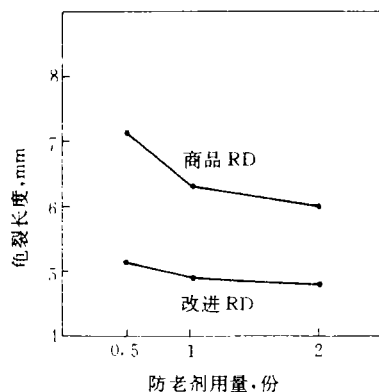


图6 含改进 RD 与商品 RD 胶料的耐屈挠试验结果对比
初始龟裂长度为 2mm

3 结语

(1)通过研究苯胺与 MO 在催化剂 A 作用下的缩合反应的动力学,发现了反应的适宜温度,优化了反应条件。缩合得到的单体经催化剂 B 作用,聚合得到产品。

(2)改进后的 RD 比现生产 RD 在胶料的喷霜、不溶性硫黄稳定性、热老化、抗屈挠等方面有较大改善。

(3)改进后的 RD 在 TMDQ 的二、三、四聚体含量、软化点等方面指标均与进口 FR 相当。

致谢 南京化工厂李明东总工程师和沈章平副总工程师对本项工作给予了很大支持并提出了宝贵建议,特此表示感谢。

参考文献

- 1 Zoledziowski *et al.* Process for preparing 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline. Pol. PL 128926, 1986:2
- 2 Sumitomo Chemical Co. Ltd. Preparation of polymer containing 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline units. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58-136 625, 1983:3
- 3 Blazejak *et al.* Preparation of oligomeric 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline. Eur. Pat. Appl. EP 345579, 1989:5
- 4 Kajima *et al.* 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline. Jpn. Kokai Tokkyo 80-40661, 1980:4

- 5 Carig D. The reaction of acetone with aniline. J. Am. Chem. Soc. ,1938;60:1458 1981;46:4552—4555
- 6 Robert W *et al.* Synthesis of 1,3,5-trialkylbenzenes from anils of methyl alkyl ketones. J. Org. Chem. , 7 Tung C C. 1,2-dihydroquinoline Studies (I). Terhedron.1963;19:1685—1689
- 收稿日期 1996-02-29

Study on Improvement of Antioxidant RD

Li Yujia, Ding Longfu and Zhang Zhibing

(Nanjing University 210093)

Yu Chuanwen and Lai Jihuang

(Nanjing Chemical Factory 210038)

Abstract The process in the synthesis of antioxidant RD with two-step procedure was established and the reaction conditions were optimized on the basis of the fundamental research into the formation reaction of RD. The improved product was comparable to the latest imported correspondent Antigene FR in quality. The new product was improved in the contents of dipolymer, tripolymer and tetrapolymer, the softening point as well as the appearance. It performed better in rubber.

Keywords antioxidant RD, Antigene FR, synthesis

耐超高温混炼胶出售

本公司提供下列混炼胶及模具,欢迎试用:

1. 耐 350 C 高温硅橡胶混炼胶;
2. 耐 250 C 水蒸汽、耐-100℃ 低温混炼胶;
3. 300 元一副撕边“O”形圈群模;
4. 通用硅橡胶混炼胶 37 元·kg⁻¹;
5. 解决生产中的实际问题(橡胶制品的各生产环节)。

宁波昌泰橡胶技贸有限公司

地址 浙江省宁波市四横街 17 号 邮政编码 315020 传真 (0574)7675711
联系人 欧世渊 电话 (0574)7675711 手机 01395749155