

1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的制备及结构表征

杨建高, 郭巧静

[山西省化工研究所(有限公司), 山西 晋中 030600]

摘要:通过三步法制备双官能团交联剂1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷,其可以用作二烯类橡胶的抗硫化返原剂。采用傅里叶变换红外光谱分析、差示扫描量热分析和元素分析对合成的1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的结构进行表征,高效液相色谱分析及其计算得出合成的1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的纯度高达98.5%。

关键词:交联剂;抗硫化返原剂;合成方法;红外光谱;差示扫描量热分析;高效液相色谱;元素分析

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)09-0687-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0687



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

二烯类橡胶胶料的硫化返原是指其多硫键受热降解导致交联密度下降、物理性能变差的现象^[1-3]。例如,载重轮胎、航空轮胎及部分橡胶厚制品由于在加工过程中需要较高的硫化温度和/或较长的硫化时间,加之使用环境条件苛刻,容易出现交联网络降解、交联密度下降和使用寿命缩短等问题^[4-6]。在实际生产中,解决胶料硫化返原现象的方法有很多,如采用有效硫化体系、半有效硫化体系或者添加抗硫化返原剂等。但是,有效硫化体系或者半有效硫化体系在一定程度上会降低胶料的焦烧安全性和耐屈挠疲劳等性能^[7-10]。因此,在配方设计中常采用添加抗硫化返原剂的方法来提高胶料的抗硫化返原性能。

1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷是一种新型双官能团交联剂,其结构式如图1所示。在采用传统硫黄硫化体系和半有效硫化体系的二烯类橡胶胶料中添加1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷,胶料不仅具有优异的抗硫化返原性能和耐热老化性能,而且动态性能不会受损^[11-12]。我公司自2000年以来相继开发了以双马来酰亚胺DL-268、后硫化稳定剂HS-258、锌

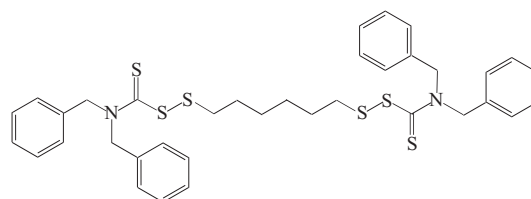


图1 1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的结构式

皂类抗硫化返原剂SL-273为代表的抗硫化返原系列产品。本工作以二苄胺、氢氧化钠、二硫化碳、二氯己烷和硫代硫酸钠为主要原料,通过三步法制备出1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷,并采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析、差示扫描量热(DSC)分析、高效液相色谱(HPLC)分析和元素分析等手段对其结构和性质进行分析和表征。

1 实验

1.1 主要试剂

二苄胺、氢氧化钠、二硫化碳、二氯己烷和硫代硫酸钠,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产品。

1.2 主要测试仪器

Spectrum100型FTIR仪,美国珀金埃尔默仪器有限公司产品;Star System型DSC仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;LC-20AD型HPLC仪,日

作者简介:杨建高(1975—),男,山西运城人,山西省化工研究所(有限公司)高级工程师,硕士,主要从事橡塑添加剂的研究与开发。

E-mail:yjg7231@163.com

本岛津公司产品;Vario EL III型元素分析仪,德国Elementar公司产品。

1.3 试样制备

将40 g二苄胺、8.4 g氢氧化钠以及适量的去离子水加入到四口瓶中,充分搅拌,缓慢滴加15.2 g二硫化碳,滴加过程中应控制滴加速度并保持反应温度不超过40 ℃,滴加完毕后反应1 h,得到二苄胺二硫代氨基甲酸钠中间体水溶液,备用。将15.5 g二氯己烷和25 g硫代硫酸钠加入到另一个装有去离子水的四口烧瓶中,升温至回流状态下反应12 h,得到六亚甲基1,6-二硫代硫酸二钠中间体水溶液。将第1步制备的二苄胺二硫代氨基甲酸钠中间体水溶液通过恒压漏斗缓慢滴加入该反应体系,回流状态下反应1.5 h,对反应物进行过滤、水洗、干燥,得到目标产物1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷。

1.4 测试表征

1.4.1 FTIR分析

采用FTIR仪进行FTIR分析,试验波数范围为700~4 000 cm^{-1} 。

1.4.2 DSC分析

采用DSC仪进行DSC分析,试验升温速率为10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为30~180 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.3 HPLC分析

HPLC分析色谱条件为:Ultimate Plus-C18型色谱柱(4.6 m×150 mm,孔径5 μm),流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,检测波长 254 nm,进样量 5 μL ,流动相 甲醇和水。

1.4.4 元素分析

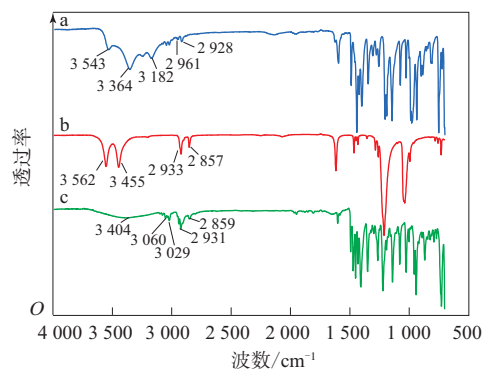
以磺胺酸作为参照物,采用元素分析仪进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

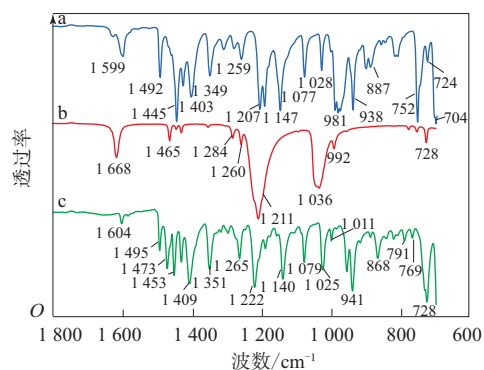
分别对中间体二苄胺二硫代氨基甲酸钠、六亚甲基1,6-二硫代硫酸二钠以及目标产品1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷进行红外光谱分析,结果如图2和3所示。

由二苄胺二硫代氨基甲酸钠的FTIR谱(图2和3的a曲线)可知,3 364 cm^{-1} 处为N—H的伸缩振动峰,1 403~1 599 cm^{-1} 范围内的峰为芳环上C=C



a—二苄基二硫代氨基甲酸钠;b—六亚甲基1,6-二硫代硫酸二钠;
c—1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷。

图2 中间体及目标产物的FTIR谱



注同图2。

图3 中间体及目标产物的FTIR谱局部放大图

骨架的伸缩振动峰,1 207 cm^{-1} 处为C—N的伸缩振动吸收峰,1 147 cm^{-1} 处为C—S的伸缩振动吸收峰,752和704 cm^{-1} 处为芳环单取代的吸收峰。这证实了中间体二苄胺二硫代氨基甲酸钠的合成。

由六亚甲基1,6-二硫代硫酸二钠的FTIR谱(图2和3的b曲线)可知,2 933和2 857 cm^{-1} 处分别为 $-(\text{CH}_2)_6$ 的反对称和对称伸缩振动吸收峰,1 036 cm^{-1} 处为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的特征吸收峰,728 cm^{-1} 处为 $-(\text{CH}_2)_6$ 的面外摇摆吸收峰。这证实了中间体六亚甲基1,6-二硫代硫酸二钠的合成。

由1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的FTIR谱(图2和3的c曲线)可知,曲线c含有曲线a和b上大部分特有的官能团的特征吸收峰,但曲线b中1 036 cm^{-1} 处对应的是 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 特征吸收峰在曲线c中消失,从而证实了中间体二苄胺二硫代氨基甲酸钠和六亚甲基1,6-二硫代硫酸二钠发生

反应,生成了目标产物1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷。

2.2 DSC分析

合成的1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的DSC曲线如图4所示。

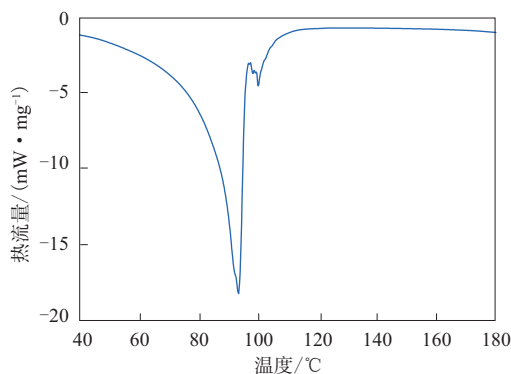


图4 1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的DSC曲线

由图4可知:1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的熔融吸收峰较为狭窄,说明产物的纯度较高;1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的熔点为92.5 °C。

2.3 HPLC分析

1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的HPLC谱如图5所示,对其峰面积进行计算得出,1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷纯度高达98.5%。

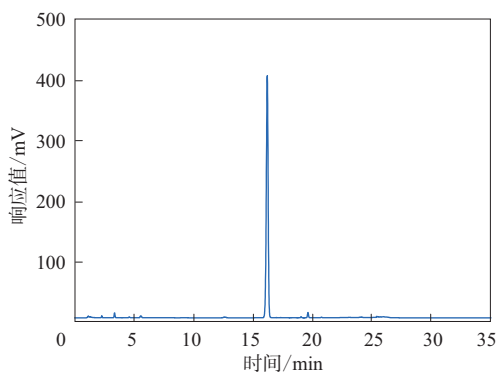


图5 1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的HPLC谱

2.4 元素分析

采用元素分析仪对合成的1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷进行C,N,H,S元素分析。根据1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二

硫)己烷的分子式 $C_{36}H_{40}N_2S_6$ 可以计算出各元素质量分数理论值,各元素质量分数如表1所示。

表1 1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的元素质量分数 $\times 10^3$

元素	理论值	实测值
C	62.42	62.37
H	5.78	5.83
N	4.05	3.97
S	27.75	27.77

从表1可以看出,1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷各元素质量分数的实测值与理论值基本相符。

2.5 理化性能

合成的1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的理化性能如表2所示。

表2 1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的理化性能

项 目	实测值	指标
外观	近白色粉末	近白色粉末
纯度/%	98.5	94.0 ± 5.0
熔点/°C	92.5	95.0 ± 5.0
加热减量(90 °C $\times$ 2 h)/%	0.7	≤ 1.0

从表2可以看出,1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷的理化性能均符合指标要求。

3 结论

(1)采用三步法合成了具有抗硫化返原作用的双官能团交联剂1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷。

(2)通过FTIR、DSC、HPLC和元素分析等多种分析手段对合成的1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰二硫)己烷进行结构和性质表征,合成的产品质量达到了预期,产品纯度高达98.5%。

参考文献:

- [1] 杨辉林. 抗硫化返原剂[J]. 橡胶工业, 1997, 44(3): 146-149.
- [2] 徐文总, 赵青春. 抗硫化返原剂在纯天然橡胶复合体系中的应用研究[J]. 弹性体, 2006, 16(3): 5-9.
- [3] 顾培霜, Siegfried Ratzeburg, 吴忠成, 等. 抗硫化返原剂在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶科技, 2019, 17(7): 410-413.
- [4] 刘永强, 姜斌, 慈婷楠, 等. 抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(2): 95-98.

- [5] 王贤彬,赵晨旭,陆浩,等. 抗硫化返原剂WK-901在橡胶隔震支座胶料中的应用[J]. 橡胶工业,2019,66(7):534-536.
- [6] 温达,罗秀娟,孙富强,等. 抗硫化返原助剂的应用与进展[J]. 特种橡胶制品,2003,24(5):24-31.
- [7] 周宏斌. NR硫化返原动力学及主要抗硫化返原助剂[J]. 轮胎工业,2000,20(4):195-198.
- [8] 张祥福,张隐西,朱玉堂,等. NR硫化返原的研究: I. 普通硫黄硫化体系[J]. 橡胶工业,1998,45(2):67-71.
- [9] 张祥福,张隐西,朱玉堂,等. NR硫化返原的研究: II. 半有效硫化体系[J]. 橡胶工业,1998,45(4):200-204.
- [10] Datta R N. A Review on Heat and Reversion Resistance[J]. Compounding Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology,2003,19(3):143-170.
- [11] 申玉生,杨辉林. 提高胶料抗硫化返原性的途径[J]. 轮胎工业,2000,20(5):259-261.
- [12] 彭俊彪,谢斌,汪灵,等. 抗硫化返原剂KA9188在绿色载重轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2016,36(5):287-291.

收稿日期:2020-04-16

Preparation and Structural Characterization of 1,6-bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane

YANG Jiangao, GUO Qiaojing

[Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry (Co., Ltd), Jinzhong 030600, China]

Abstract: A bifunctional cross-linking agent 1,6-bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane was prepared by three-step method, which could be used as anti-reversion agent of diene rubber. The structure of synthetic 1,6-bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy analysis, differential thermal scanning analysis and elemental analysis. The purity of the synthetic 1,6-bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane was up to 98.5% measured by high performance liquid chromatography analysis.

Key words: crosslinking agent; anti-reversion agent; synthesis method; infrared spectrum; differential scanning calorimetry; high performance liquid chromatography; element analysis

帝人开发环保型粘合剂 日前,帝人株式会社(简称帝人)宣布,该公司子公司帝人富瑞特公司开发出一种新型环保型橡胶强化纤维用粘合剂。帝人称,这款环保型橡胶强化纤维用粘合剂不含间苯二酚和甲醛,污染性更小,将为降低环境污染提供又一个解决方案。

该公司表示,橡胶强化纤维可以保持产品的强度和形态稳定性等性能,因而被广泛应用于以轮胎为主的橡胶制品。此前,橡胶强化纤维长期使用粘度高的间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)粘合剂,但该粘合剂毒性强,对环境污染大。此次开发的

粘合剂通过以高分子化合物替代RFL,可以在橡胶强化纤维的粘合加工(浸渍)过程中降低对环境的污染。同时,由于与纤维及橡胶的亲性和性优异,该粘合剂得以实现与传统RFL粘合剂同样优秀的粘合性能。

帝人表示,今后公司将面向轮胎、输送带和软管等领域推广该粘合剂,并进一步推进该粘合剂在各类橡胶制品中的应用研究工作。帝人将开始试生产使用该粘合剂的橡胶强化纤维并不断提高产能,力争到2028年实现年产能20万t。

(摘自《中国化工报》,2020-07-27)

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告