

二芳基对苯二胺类防老剂的制备及性能研究

邢金国, 郭湘云, 阮晓敏, 陈新民

(圣奥化学科技有限公司, 上海 201210)

摘要:制备二苯基对苯二胺(防老剂BBPD)、苯基甲基对苯二胺(防老剂BTPD)和苯基(二甲基)苯基对苯二胺(防老剂BXPB)3种二芳基对苯二胺类防老剂,测试其熔点和研究其应用性能,并与市售防老剂DTPD进行对比。结果表明:3种自制的二芳基对苯二胺类防老剂的熔点高于防老剂DTPD,胶料的加工性能、硫化特性和耐臭氧老化性能与防老剂DTPD胶料相当,物理性能和耐热氧化性能比防老剂DTPD胶料好,防老剂BTPD和BXPB胶料的耐屈挠疲劳性能优于防老剂DTPD胶料。

关键词:二芳基对苯二胺;长效性防老剂;熔点;耐臭氧老化性能;耐屈挠疲劳性能

中图分类号:TQ330.38⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)09-25-05

对苯二胺衍生物是轮胎中广泛使用的防老剂,常用的产品包括二烷基对苯二胺、烷基芳基对苯二胺和二芳基对苯二胺。二烷基对苯二胺类防老剂的典型产品有防老剂77PD[N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺]和防老剂88PD[N,N'-双(1-甲基庚基)对苯二胺]。烷基芳基对苯二胺类防老剂的典型产品有防老剂IPPD[N-异丙基-N'-苯基对苯二胺]和防老剂6PPD[N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺]。二芳基对苯二胺类防老剂的工业化产品为防老剂DTPD[二苯基对苯二胺、二(甲苯基)对苯二胺和苯基甲基对苯二胺的混合物]。

这些对苯二胺衍生物具有不同的物理化学特性,因此其防老化功效不同,其中对轮胎使用寿命有显著影响的是防护持久性^[1-3]。3种对苯二胺衍生物中,二芳基对苯二胺的耐挥发性、耐抽提性和耐迁移性最好,所以防老剂DTPD是公认的长效性防老剂,在对使用寿命要求较长的轮胎胶料中除了广泛使用的防老剂6PPD外,通常需要搭配一定用量的防老剂DTPD。但是目前防老剂DTPD的生产废水量较大,而且催化剂不可重复使用。

本工作采用环保工艺制备了3种单组分的二芳基对苯二胺类防老剂——二苯基对苯二胺(BBPD)、苯基甲基对苯二胺(BTPD)和苯基(二甲基)苯基对苯二胺(BXPB)。这3种防老剂的结

构分别如图1—3所示。本工作还研究了自制的3种单组分二芳基对苯二胺类防老剂对胶料性能的影响,并与市售防老剂DTPD进行对比。

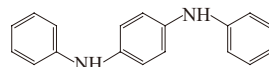


图1 防老剂BBPD的结构

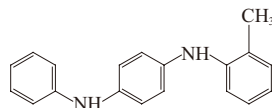


图2 防老剂BTPD的结构

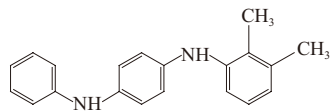


图3 防老剂BXPB的结构

1 实验

1.1 原材料

苯胺、硝基苯、苯酚、2-甲基苯胺、2,3-二甲苯胺、环己酮,化学纯;四甲基氢氧化铵(水溶液质量分数为0.25),分析纯,国药集团化学试剂公司产品。活性金属催化剂和负载型贵金属催化剂(金属质量分数为0.10),阿拉丁试剂上海有限公司产品。防老剂DTPD,市售进口产品。天然橡胶(NR)(SCR5)、顺丁橡胶(BR)(牌号9000)、炭黑

作者简介:邢金国(1980—),男,上海人,圣奥化学科技有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的研发及性能研究工作。

N550、氧化锌、硬脂酸、芳烃油、促进剂NS和硫黄均为橡胶工业通用原材料。

1.2 主要设备和仪器

CJF-2型高压反应釜,巩义英峪高科仪器厂产品;Agilent GC6890-5975I MS型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司产品;WRR型熔点仪,上海精密仪器仪表有限公司产品;LN4/6型开炼机,利拿机械(东莞)实业有限公司产品;63TDF-DSM型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;UR-2010SD型无转子硫化仪、UM-2050型门尼粘度仪和UT-2080型拉力试验机,优肯科技股份有限公司产品;CLM-QLH-150型老化试验箱,无锡科来姆环境科技有限公司产品;GT-OZ-0200AC型耐臭氧试验机和GT-7011-D型橡胶耐疲劳龟裂试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.3 防老剂BBPD,BTPD和BXPB的制备

(1) 向装有机械搅拌器、温度计和冷凝器的四口反应瓶中加入7 mol苯胺、1 mol硝基苯、苯胺和硝基苯总质量50%的催化剂四甲基氢氧化铵,升温至80℃, -0.98 MPa真空减压蒸馏脱水;当蒸馏不出水时将反应混合物转移至高压反应釜,加入活性金属催化剂和适量水,抽真空后加热至100℃,间歇性通入氢气反应,当通入氢气的压力2.2 MPa不再降低时降温至室温,将反应物过滤,滤液静置分层,回收下层活性金属催化剂,上层清液减压精馏回收过量的苯胺及副产物,最后蒸馏出产物N-苯基对苯二胺,气相色谱-质谱联用仪测得的产物纯度为98.2%。

将苯胺换成2-甲基苯胺及2,3-二甲基苯胺,用同样的方法制备N-(2-甲基苯基)对苯二胺和N-(2,3-二甲基苯基)对苯二胺,产物纯度为98.1%。

(2) 向装有机械搅拌器、温度计和冷凝器的四口反应瓶中加入5 mol苯酚、0.1 mol环己酮、1 mol上述步骤(1)中制备的N-苯基对苯二胺以及苯酚、环己酮和N-苯基对苯二胺总质量5%的负载型贵金属催化剂,升温至回流温度反应,气相色谱监测反应液中N-苯基对苯二胺转化完时趁热过滤反应物,回收贵金属催化剂,滤液减压蒸馏回收过量的苯酚和环己酮,残液冷却造粒得到产物防老剂BBPD,用气相色谱-质谱联用仪测得的防老剂

BBPD纯度为92.5%。

将N-苯基对苯二胺换成N-(2-甲基苯基)对苯二胺或N-(2,3-二甲基苯基)对苯二胺,用同样的方法分别制备出防老剂BTPD和BXPB,两种防老剂的纯度分别为92.5%和92.4%。

1.4 熔点测试

将待测试样在玛瑙研钵中研细,然后装入一端封闭、洁净干燥的毛细管中,经直立的投掷玻璃管投掷10余次,至毛细管中的试样紧密堆积在封闭端;开启熔点仪,将装试样的毛细管插入熔点仪传热液中,设定预置温度比试样熔点低约10℃,升温速率1.0℃·min⁻¹,温度达到设定的预置温度时,仔细观察毛细管中试样的状态,开始熔融时按下初熔点键,全部熔融时按下终熔点键,记录试样的初熔点和终熔点。

1.5 应用性能试验

1.5.1 试验配方

NR 50, BR 50, 炭黑N550 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂(变品种) 1, 芳烃油 7, 硫黄 1.5, 促进剂NS 0.8。

1.5.2 试样制备

先将NR与BR在两辊开炼机上进行塑炼,待其混合均匀后,适当增大辊距,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂,再分次加入炭黑N550和芳烃油,待炭黑混炼均匀后,加入硫黄和促进剂NS,胶料混炼均匀后薄通5次,调整辊距至合适范围,下片。

混炼胶停放约15 h后,测试其硫化特性、门尼粘度和焦烧性能。胶料在平板硫化机上硫化。

1.5.3 性能测试

门尼粘度按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分 门尼粘度的测定》进行测试,硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,耐热老化性能按照GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,耐臭氧老化性能按GB/T 11206—2009《橡胶老化试验 表面龟裂法》进行测试,耐屈挠疲劳性能按照GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性

橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 熔点

自制二芳基对苯二胺类防老剂及市售防老剂DTPD的熔点如表1所示。

项 目	防老剂			
	BBPD	BTPD	BXPD	DTPD
初熔点	124.2	115.3	105.2	89.5
终熔点	129.9	120.6	110.2	98.6

从表1可以看出:3种自制二芳基对苯二胺防老剂中防老剂BBPD熔点最高,防老剂BTPD次之,防老剂BXPD最低。分析原因,3种二芳基对苯二胺为同系物,其中防老剂BBPD分子结构对称,分子间容易形成紧密堆积,晶格焓大,因此防老剂BBPD熔点较高;防老剂BTPD和BXPD都含有支链,都是不对称结构,因此熔点相对较低,其中防老剂BXPD比BTPD分子结构中多1个甲基,熔点相对更低;3种自制二芳基对苯二胺类防老剂的熔点均比防老剂DTPD高,但熔程比防老剂DTPD短,这是因为自制的二芳基对苯二胺类防老剂是单组物质,而防老剂DTPD是3种二芳基对苯二胺的混合物。

2.2 加工性能

胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表2所示。

项 目	防老剂			
	BBPD	BTPD	BXPD	DTPD
门尼粘度				
[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	46	46	46	47
门尼焦烧时间(120 $^{\circ}\text{C}$)				
t_5/min	49.38	48.38	48.22	48.39
t_{35}/min	58.70	56.97	57.62	57.42
$t_{35}-t_5/\text{min}$	9.32	8.59	9.40	9.03

从表2可以看出,4种防老剂胶料的门尼粘度基本相同,门尼焦烧时间相差不大,说明3种自制二芳基对苯二胺类防老剂对胶料加工性能的影响与防老剂DTPD相同。

2.3 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

表3 胶料的硫化特性(145 $^{\circ}\text{C}$)

项 目	防老剂			
	BBPD	BTPD	BXPD	DTPD
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.52	13.60	13.49	13.55
t_{10}/min	8.48	8.56	8.52	8.43
t_{90}/min	20.47	21.17	20.53	20.49

从表3可以看出,4种防老剂胶料的 $F_{\max}$, t_{10} , t_{90} 相近,说明3种自制二芳基对苯二胺类防老剂对胶料硫化速度和交联密度的影响与防老剂DTPD相同。

2.4 物理性能

胶料物理性能如表4所示(硫化条件为145 $^{\circ}\text{C} \times 40 \text{ min}$)。

表4 胶料的物理性能

项 目	防老剂			
	BBPD	BTPD	BXPD	DTPD
邵尔A型硬度/度	56	56	56	56
300%定伸应力/MPa	10.7	10.8	10.4	10.7
拉伸强度/MPa	17.7	17.5	17.6	16.8
拉断伸长率/%	474	470	477	456

从表4可以看出,4种防老剂胶料的硬度相同,300%定伸应力基本相同,添加3种自制二芳基对苯二胺类防老剂的胶料拉伸强度和拉断伸长率相差不大,且均高于添加防老剂DTPD的胶料,说明3种自制二芳基对苯二胺类防老剂胶料的物理性能优于防老剂DTPD胶料。

2.5 耐热氧老化性能

耐热氧老化性能是评价防老剂性能优劣的重要指标。将硫化胶放在100 $^{\circ}\text{C}$ 热空气老化箱中加速老化。胶料的耐热氧老化性能如表5所示。

表5 胶料的耐热氧老化性能

项 目	防老剂			
	BBPD	BTPD	BXPD	DTPD
100 $^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h}$ 热氧老化后				
拉伸强度/MPa	14.8	14.5	14.8	12.8
拉断伸长率/%	377	354	369	317
100 $^{\circ}\text{C} \times 48 \text{ h}$ 热氧老化后				
拉伸强度/MPa	12.7	12.7	11.9	10.1
拉断伸长率/%	310	310	294	255

从表5可以看出:热氧老化24 h后,4种防老剂胶料的拉伸强度和拉断伸长率均有不同程度的下降,老化48 h后下降幅度更大;添加3种自制二芳基对苯二胺类防老剂的胶料拉伸强度和拉断伸长率下降率相差不大,且均低于添加防老剂DTPD的胶料,说明3种自制二芳基对苯二胺类防老剂

对提高胶料的耐热氧老化性能的效果优于防老剂DTPD。

2.6 耐臭氧老化性能

臭氧是导致轮胎老化性能下降的一个重要因素,因此耐臭氧老化性能也是评价防老剂性能优劣的重要指标。耐臭氧老化性能采用在一定臭氧环境下胶料裂纹等级随时间的变化来表征,裂纹等级越低说明臭氧老化程度越低,裂纹等级发展越慢,说明胶料耐臭氧老化性能越好。胶料的耐臭氧老化性能如表6所示。

从表6可以看出,4种防老剂胶料裂纹产生时

间及裂纹增长速度差不多,即3种自制二芳基对苯二胺类防老剂胶料的耐臭氧老化性能与防老剂DTPD胶料相当。

2.7 耐屈挠疲劳性能

胶料耐屈挠疲劳性能的优劣反映了橡胶制品在正常工作状态下使用寿命的长短。防老剂通过对动态过程中热、氧、臭氧的防护来提高胶料的耐屈挠疲劳性能。耐屈挠疲劳性能是考察胶料动态性能的重要指标。在耐屈挠疲劳试验中,在相同屈挠次数后,试样出现裂纹级别越低,则其耐屈挠疲劳性能越好。胶料的耐屈挠疲劳性能如表7所示。

表6 胶料的耐臭氧老化性能

老化时间/h	防老剂BBPD			防老剂BTPD			防老剂BXPB			防老剂DTPD		
	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3
3	2C	1C	2C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	2C	2C
6	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C
9	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C
12	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C
15	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C
18	2C	2C	3C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	3C	2C
21	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	2C	3C	3C	3C	3C
24	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
27	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
30	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
33	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C
36	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	4C
39	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	4C
42	3C	3C	4C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	4C
45	3C	3C	4C	3C	4C	3C	4C	3C	3C	3C	3C	4C
48	3C	4C	4C	4C	4C	3C	4C	3C	4C	3C	3C	4C
51	4C	4C	4C	4C	4C	4C	4C	4C	4C	4C	4C	4C

注:试验温度为40℃,臭氧浓度为 50×10^{-6} 。

表7 胶料的耐屈挠疲劳性能

屈挠次数 $\times 10^{-4}$	防老剂BBPD			防老剂BTPD			防老剂BXPB			防老剂DTPD		
	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2a	1	1
40	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2a	1	2a
50	1	2b	1	1	1	1	1	1	1	2a	1	2b
60	1	4	2a	2a	2a	2a	1	1	2a	2b	2a	3
70	2a	5	2b	2b	2a	2a	2a	2b	2a	4	2b	4
80	2a	6	3	3	2a	2a	2b	4	2a	6	3	6
90	3	6	5	5	2b	2a	4	5	2b	6	4	6
100	6	6	6	6	3	3	6	6	4	6	5	6
110	6	6	6	6	4	4	6	6	5	6	6	6
120	6	6	6	6	5	6	6	6	6	6	6	6

注:试验频率为300 Hz。

从表7可以看出,添加防老剂BTPD和BXPD的胶料的耐屈挠疲劳性能比添加防老剂BBPD和DTPD的胶料好。虽然这几种防老剂都是二芳基对苯二胺类防老剂,但其分子结构存在细微差异。防老剂BTPD和BXPD都是非对称结构的分子,活性相对较高,对动态过程中热、氧、臭氧的防护效果较好,因而胶料耐屈挠疲劳性能较好;防老剂BBPD是对称结构的分子,防老剂DTPD成分中50%以上是对称结构的分子,活性相对较低,对动态过程中热、氧、臭氧的防护效果相对较差,因此胶料的耐屈挠疲劳性能相对较差。

3 结论

(1) 3种自制单组分二芳基对苯二胺类防老剂的熔点均比防老剂DTPD高,其中防老剂BBPD的终熔点比防老剂DTPD高31℃左右。

(2) 在胶料加工性能、硫化特性和耐臭氧老化性能方面,3种自制单组分二芳基对苯二胺类防老剂胶料与防老剂DTPD胶料相当。

(3) 在胶料的物理性能和耐热氧化性能方面,3种自制单组分二芳基对苯二胺类防老剂胶料比防老剂DTPD胶料好。

(4) 在胶料的耐屈挠性能方面,自制的防老剂BTPD和BXPD胶料比防老剂DTPD胶料好。

综上所述,自制防老剂BTPD和BXPD的综合性能优于防老剂DTPD,只是熔点比较高。因此下一步工作是将防老剂BTPD与BXPD按照不同比例进行复配,得到熔点与防老剂DTPD相近、性能比防老剂DTPD更好的长效性防老剂。

参考文献:

- [1] Milner P W. 二芳基对苯二胺长效轮胎防护体系[J]. 薛广智,译. 轮胎工业,1996,16(3):142-153.
- [2] 夏姗姗,董云,万金方,等. 防老剂3100(DTPD)的合成研究进展[A]. 全国第18届有机和精细化工中间体学术交流会论文集[C]. 合肥:中国化工学会精细化工专业委员会,2012:15-18.
- [3] 孙学红,刘从伟. 橡胶材料耐疲劳破坏性能因素的分析[J]. 特种橡胶制品,2010,31(3):52-56.

收稿日期:2017-03-07

Preparation and Properties of Diaryl-p-phenylenediamine Antioxidants

XING Jinguo, GUO Xiangyun, RUAN Xiaomin, CHEN Xinmin

(Sinorgchem Technology Co., Ltd., Shanghai 201210, China)

Abstract: Three kinds of diaryl-p-phenylenediamine antioxidants, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine (antioxidant BBPD), N-phenyl-N'-methylphenyl-p-phenylene diamine (antioxidant BTPD) and N-phenyl-N'-dimethylphenyl-p-phenylenediamine (antioxidant BXPD) were prepared. The melting points were measured, the application properties were studied, and compared with commercial antioxidant DTPD. The results showed that the melting points of those three self-made antioxidants were higher than that of antioxidant DTPD, the processing properties, curing characteristics and ozone aging resistance of the compound with either of those three antioxidants were similar to those of the compound with antioxidant DTPD, the physical properties and thermal aging resistance were better, and the flex fatigue resistance of the compound with antioxidant BTPD or antioxidant BXPD was better than that of the compound with antioxidant DTPD.

Key words: diaryl-p-phenylenediamine; long-term antioxidant; melting point; ozone aging resistance; flex fatigue resistance

欢迎参加“华工佛塑杯”第8届全国橡胶制品技术研讨会
(2017年11月 广州)征文活动