

硫化促进剂TBzTD合成工艺研究

王哲凯

(科迈化工股份有限公司, 天津 300270)

摘要:研究以二苄胺、二硫化碳、氢氧化钠、硫酸为原料,过氧化氢为氧化剂,两步法合成促进剂TBzTD的合成工艺,采用正交试验法,研究过氧化氢用量、硫酸用量、氧化剂滴加速度和氧化反应温度对促进剂TBzTD收率的影响。结果表明:对促进剂TBzTD收率影响从大到小的因子顺序为氧化剂滴加速度,硫酸用量,氧化反应温度,过氧化氢用量;最佳氧化反应条件为过氧化氢/硫酸/二苄胺物质的量比 0.7/0.7/1,氧化剂滴加速度 $3\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,氧化反应温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在该氧化反应条件下,促进剂TBzTD收率为97.4%,熔点为 $128.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

关键词:促进剂TBzTD;合成工艺;收率;正交试验;秋兰姆

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)00-0000-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.01.0000

秋兰姆类促进剂用途广泛,按照硫元素数量可以分为一硫化秋兰姆、二硫化秋兰姆和多硫化秋兰姆。在常规硫化温度下二硫化秋兰姆和多硫化秋兰姆极易释放出活性硫,从而在不加入硫黄的情况下使胶料硫化,即实现“无硫硫化”。常用的秋兰姆类促进剂有二硫化四甲基秋兰姆(促进剂TMTD)、二硫化四乙基秋兰姆(促进剂TETD)、二硫化甲基苯基秋兰姆(MPhTD)等。但是随着环保研究的深入,发现这些常用的秋兰姆类促进剂会对人体健康产生危害。由于促进剂TMTD在硫化过程中会产生致癌的亚硝胺,欧洲和美国已经确定采用美国原尤尼罗伊尔公司开发的二硫化四苄基秋兰姆(促进剂TBzTD)替代促进剂TMTD。近年我国也出台了相关产品的替代目录,未来促进剂TBzTD将替代促进剂TMTD。

促进剂TBzTD作为高效环保型促进剂,在天然橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶和三元乙丙橡胶硫化方面有出色表现^[1-2]。与促进剂TMTD, TETD, MPhTD相比,促进剂TBzTD相对分子质量大,熔点高,稳定性好,不会喷霜。笔者前期研究表明,在相同用量下,促

进剂TBzTD胶料焦烧时间长,加工安全性好,但硫化速度并不逊色于促进剂TMTD胶料,且交联结构稳定性更高,抗硫化返原性更好。促进剂TBzTD可作为天然橡胶、丁基橡胶和丁苯橡胶等的快速硫化主促进剂或助促进剂,广泛用于电线电缆、轮胎、胶带、胶鞋和着色透明橡胶制品等领域。虽然促进剂TBzTD在硫化时会产生少量二苄基亚硝胺,但是二苄基亚硝胺相对分子质量较大,是既不挥发也不溶于水的非致癌物质,因此促进剂TBzTD属于我国提倡开发的安全、环保、高效的橡胶硫化促进剂,极具发展潜力。

本工作主要研究促进剂TBzTD两步法合成工艺中氧化反应条件对产品收率的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

二苄胺(分析纯)和二硫化碳(质量分数为0.98),阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;过氧化氢(工业纯,质量分数为0.275),津南欣鸿兴化工有限公司产品;浓硫酸(质量分数为0.98),天津市化学试剂五厂产品;氢氧化钠,天津市化学试剂公司产品。

1.2 主要设备和仪器

循环冷冻水循环泵,台州市信力电子设备有限公司产品;恒温加热水浴锅,中环实验有限公司

作者简介:王哲凯(1989—),男,天津人,科迈化工股份有限公司研发工程师,硕士,主要从事橡胶助剂合成工艺和新型工业催化剂的研发。

E-mail:827385692@qq.com

产品;恒压滴液漏斗、四口烧瓶、球形冷凝管,天津玻璃仪器制造有限公司产品;WRR型熔点测定仪,上海申光仪器仪表有限公司产品;安捷伦1260型高效液相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司产品。

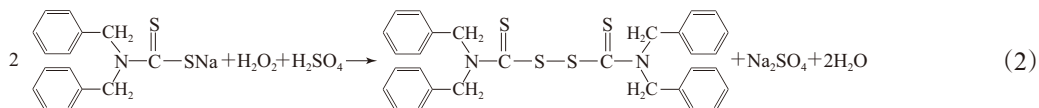
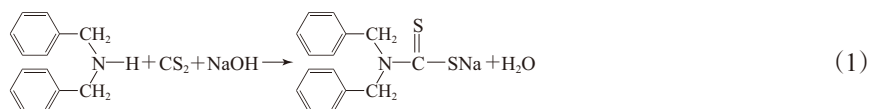
1.3 合成工艺

本工作以二苄胺、二硫化碳、氢氧化钠、过

氧化氢、硫酸为原料,在分散剂乙二醇四乙酸(EDTA)存在的条件下反应,得到的混合物经酸中和、过滤、洗涤、干燥处理,得到促进剂TBzTD。

反应分两步进行,反应方程式分别如式(1)和(2)所示。

首先将4.04 g固体氢氧化钠和105.96 g水投



入四口烧瓶中,搅拌使固体完全溶解,加入19.8 g (0.1 mol)二苄胺,将温度升至35℃,开始滴加8 g二硫化碳,辅助10 g水液封,滴加完毕后搅拌3 h,确保反应完全。第1步反应完毕后将温度升至50℃,温度稳定后开始滴加氧化剂(由一定量稀释至80 g的硫酸和稀释至40 g的过氧化氢混合配制而成)和0.05 g EDTA,滴加完毕后搅拌0.5 h。反应结束后,将反应液过滤,滤饼经过水洗和干燥,得到最终产品即促进剂TBzTD。

正交试验方案及试验结果如表2所示。

表2 L₉(3⁴)正交试验方案及试验结果

试验序号	因子				收率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	89.5
2	1	2	2	2	91.2
3	1	3	3	3	81.9
4	2	1	2	3	82.4
5	2	2	3	1	80.5
6	2	3	1	2	95.5
7	3	1	3	2	83.6
8	3	2	1	3	91.8
9	3	3	2	1	96.0
K ₁	2.626	2.555	2.768	2.660	
K ₂	2.584	2.635	2.696	2.703	
K ₃	2.714	2.734	2.460	2.561	
k ₁	0.875	0.852	0.923	0.887	
k ₂	0.861	0.878	0.899	0.901	
k ₃	0.905	0.911	0.820	0.854	
极差(R)	0.044	0.059	0.103	0.047	

注:二苄胺用量为0.1 mol,二苄胺/氢氧化钠/二硫化碳物质的量比为1/1.2/1.2,第1步反应温度为35℃,第1步反应时间为4 h。序号4,5,7反应中产物出现结块现象。

2.2 产品收率影响因素分析

根据正交试验结果可知,4个因子对促进剂TBzTD收率的影响按从大到小的顺序依次为氧化剂滴加速度,硫酸用量,氧化反应温度,过氧化氢用量。

2.2.1 过氧化氢用量

从表2中因子A对应的均值可以看出:当过氧化氢用量为0.07 mol即过氧化氢/二苄胺物质的量比为0.7时,促进剂TBzTD收率最大;当过氧化氢用量为0.05~0.06 mol时,促进剂TBzTD收率变

2 结果与讨论

2.1 氧化反应条件正交试验设计

本工作采用两步法合成促进剂TBzTD。其中第1步反应是基础步骤,反应较为彻底,第2步氧化反应是关键步骤^[3-4]。本工作重点探讨第2步氧化反应条件对促进剂TBzTD收率的影响。产品收率为促进剂TBzTD实际产量与以原料二苄胺质量折算的促进剂TBzTD理论产量之比。

利用L₉(3⁴)正交表设计了正交试验。因子A为过氧化氢用量(mol),因子B为硫酸用量(mol),因子C为氧化剂滴加速度(mL·min⁻¹),因子D为氧化反应温度(℃)。每个因子取3个水平。正交试验因子和水平如表1所示。

表1 正交试验因子水平表

水平	因子			
	A	B	C	D
1	0.05	0.05	3	30
2	0.06	0.06	1	50
3	0.07	0.07	0.6	60

化幅度比过氧化氢用量为0.06~0.07 mol时小。分析原因,当过氧化氢略微过量时,反应产物与少量的杂质和副产物发生团聚,出现结块现象,影响了反应的进行;继续增大过氧化氢用量,氧化剂氧化性增强会破坏发生团聚的基团,使反应可以继续进行,产品收率提高;但过氧化氢用量过大容易产生过氧化现象,因此过氧化氢/二苄胺物质的量比以0.7为宜。

2.2.2 硫酸用量

从表2中因子B对应的均值可以看出:当硫酸用量为0.07 mol即硫酸/二苄胺物质的量比为0.7时,促进剂TBzTD收率最大;当硫酸用量为0.05~0.06 mol时,促进剂TBzTD收率的上升幅度与硫酸用量为0.06~0.07 mol时相近;硫酸用量为0.05 mol时,产物易出现团聚结块现象。可以看出,硫酸用量增大即pH值减小有利于氧化反应的进行,这是因为在酸性条件下,过氧化氢的氧化能力更强,但考虑到后续废水处理成本问题,硫酸用量不宜过大,硫酸/二苄胺物质的量比以0.7为宜。

2.2.3 氧化剂滴加速度

从表2中因子C对应的均值可以看出:当氧化剂滴加速度为3 mL·min⁻¹时,促进剂TBzTD收率最大;当氧化剂滴加速度为1~3 mL·min⁻¹时,促进剂TBzTD收率的上升幅度比氧化剂滴加速度为0.6~1 mL·min⁻¹时的小。分析原因,氧化剂滴加速度过慢,产物与副产物和杂质容易发生团聚结块,从而影响反应的进行;当氧化剂滴加速度足够快时,氧化剂浓度增大会破坏团聚的基团,使反应可以继续进行;但是氧化剂滴加速度过快也会造成局部过氧化现象,因此氧化剂滴加速度以3 mL·min⁻¹为宜。

2.2.4 氧化反应温度

从表2中水平D对应的均值可以看出:当氧化反应温度为50℃时,促进剂TBzTD收率最大;反应温度继续升高,促进剂TBzTD收率呈下降趋势,这是因为氧化反应为放热反应,维持较低的温度对

反应更加有利;但如果温度过低,分子的活化状态不足,分子有效碰撞次数降低,影响反应的进行。因此氧化反应温度以50℃为宜。

2.2.5 最佳氧化反应条件

促进剂TBzTD合成工艺的最佳氧化反应条件为:过氧化氢/硫酸/二苄胺物质的量比0.7/0.7/1,氧化液滴加速度 3 mL·min⁻¹,氧化反应温度 50℃。在该氧化反应条件下,促进剂TBzTD收率为97.4%,熔点为128.6℃。

3 结论

以二苄胺、二硫化碳、氢氧化钠、硫酸为原料,过氧化氢为氧化剂,采用两步法工艺合成促进剂TBzTD。通过正交试验设计方法研究了第2步氧化反应条件对促进剂TBzTD收率的影响,得到以下结论。

(1)对促进剂TBzTD收率的影响从大到小的因子顺序为氧化剂滴加速度,硫酸用量,氧化反应温度,过氧化氢用量。

(2)最佳氧化反应条件为:过氧化氢/硫酸/二苄胺物质的量比 0.7/0.7/1,氧化液滴加速度 3 mL·min⁻¹,氧化反应温度 50℃。在该氧化反应条件下,促进剂TBzTD收率为97.4%,熔点为128.6℃。

参考文献:

- [1] 王志强,王飞,钱娟娟. 环保型橡胶促进剂TBzTD的应用与市场进展[J]. 中国橡胶,2010,26(19):34-38.
- [2] 艾斯卡尔. 无毒环保型硫化促进剂TBzTD及其原料二苄胺的合成[J]. 中国石油和化工,2008:50-51.
- [3] Karimi B, Hazarkhani H, Zareyee D. Trimethylchlorosilane (TMSCl) and Cyanuric Chloride (CC) Catalyzed Efficient Oxidative Coupling of Thiols with Dimethylsulfoxide[J]. Synthesis, 2002 (12): 2513-2516.
- [4] Adeppa K, Rupainwar D C, Misra K. Development of an Improved Method for Conversion of Thiuram Disulfides into N, N-dialkylcarbamoyl Halides and Derivatives[J]. Synthetic Communications, 2011, 41 (2): 285-290.

收稿日期:2018-07-30

Study on Synthesis Process of Vulcanization Accelerator TBzTD

WANG Zhekai

(Kemai Chemical Co., Ltd, Tianjin 300270, China)

Abstract: A two-step synthesis process of accelerator TBzTD by using dibenzylamine, carbon disulfide, sodium hydroxide and sulfuric acid as raw materials, hydrogen peroxide as oxidant was studied. The effects of the amount of hydrogen peroxide and sulfuric acid, the dropping speed of oxidant and the oxidation reaction temperature on the yield of accelerator TBzTD were studied by orthogonal experiment. The results showed that the order of factors affecting the yield of accelerator TBzTD was the dropping speed of oxidant, the amount of sulfuric acid, the oxidation reaction temperature and the amount of hydrogen peroxide. The optimum oxidation reaction conditions were as follows: the mole ratio of hydrogen peroxide/sulfuric acid/dibenzylamine 0.7/0.7/1, the dropping speed of oxidant $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the oxidation reaction temperature 50°C . Under the optimum oxidation reaction conditions, the yield of accelerator TBzTD was 97.4%, and the melting point was 128.6°C .

Key words: accelerator TBzTD; synthesis process; yield; orthogonal experiment; thiuram