

高有效成分含量防老剂 RD 的研制

孙凤娟, 孟庆宝

(天津科迈化工有限公司, 天津 300272)

摘要:介绍防老剂 RD 的反应机理及防老剂 RD 主要的合成方法, 如一步合成法、无溶剂一步合成法、二步合成法和二步合成改进法。对国内防老剂 RD 的工业技术现状和产品质量进行剖析, 认为二步合成改进法是迄今为止的最佳工艺路线。通过液相色谱、核磁共振、红外光谱对用二步合成改进法生产的高有效成分含量防老剂 RD 和普通防老剂 RD 以及国外同类产品进行比较。

关键词:有效成分含量; 防老剂 RD; 二聚体; 二步合成改进法; 液相色谱; 核磁共振; 红外光谱

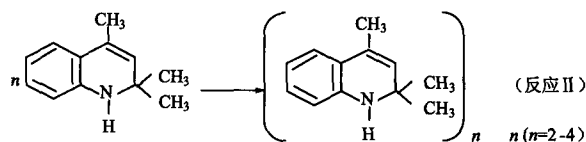
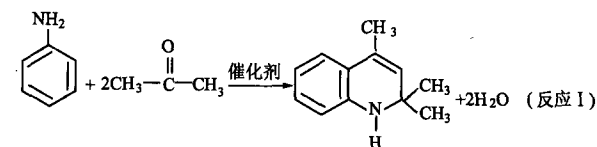
防老剂 RD 是喹啉类橡胶抗氧剂中的主要品种, 具有优异的防护性能, 耐热氧老化、耐臭氧老化、耐屈挠龟裂性能好, 对金属的催化氧化也有较强的抑制作用, 广泛应用于天然橡胶及合成橡胶, 而且它在硫化橡胶制品中不喷霜、不迁移、挥发性低、相容性好、污染程度小。防老剂 RD 与防老剂 4010NA 或者 4020 等并用, 对增强硫化胶的抗氧化性能和耐屈挠龟裂性能效果尤为显著。

橡胶防老剂 RD 的有效成分是 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉的二、三、四聚体, 其中二聚体是所有有效成分中耐热性能和耐屈挠性能最好的, 因此, 防老剂 RD 中的二聚体含量是衡量其防护性能的关键指标。现行的防老剂 RD 检测标准 GB/T 8826—2003 中没有规定有效含量的具体指标。据称即将公布的国家标准对防老剂 RD 有效含量的具体指标做出规定。

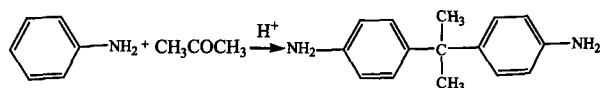
目前, 国内防老剂 RD 生产厂家众多, 但是由于有效含量低、有害胺含量高问题, 限制了其在橡胶行业的应用。随着汽车工业的高速发展, 高有效成分含量(下文简称高含量)防老剂产品的市场前景广阔。天津科迈化工有限公司通过自主研发, 开发出高含量橡胶防老剂 RD, 其有效成分含量在 80% 以上, 其中二聚体含量在 45% 以上。产品质量达到国外同类产品水平。

1 防老剂 RD 的反应机理

丙酮与苯胺在酸催化剂作用下, 反应生成单体 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉, 再由单体发生聚合生成 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉的二、三、四聚体混合物, 即防老剂 RD。



在酸性条件下, 丙酮和苯胺还可能发生多种其它副反应, 例如异丙基二苯胺就是其中之一, 反应方程式如下。



2 防老剂 RD 的工业生产技术现状

目前防老剂 RD 工业生产技术大概分为 4 种: 一步合成法、无溶剂一步合成法、二步合成法和二步合成改进法。一步合成法是以苯胺和丙酮

为原料,经成盐、在酸性催化剂作用下发生缩聚反应一步生成防老剂 RD。二步合成法是在催化剂的作用下,以苯胺、丙酮为原料先生成单体,单体再聚合生成防老剂 RD。用一步合成法工艺生产的防老剂 RD 的有效成分含量在 45% 左右。二步合成法生产工艺现在已经基本上被淘汰。二步合成改进法工艺在二步合成法的基础上进行了改进,引入固体酸催化剂,合成的防老剂 RD 的有效成分含量在 80% 左右,其中二聚体含量在 45% 左右。国内大多数防老剂生产企业采用一步合成法,只有天津科迈化工有限公司和中国石化南京化学工业公司等少数企业采用较为先进的无溶剂一步合成法。

国外已有公司采用二步合成改进法工艺生产高含量防老剂 RD。天津科迈化工有限公司通过 2 年多时间的自主研发,成功研制出高含量防老剂 RD 并实现了产业化,年产能达到 1 万 t。其产品质量与国外同类产品质量相当,有些指标甚至

超过了国外同类产品。

3 实验

3.1 主要原材料

苯胺,工业级,吉林康乃尔化学工业有限公司产品;丙酮,工业级,天津石油化工公司产品;氢氧化钠,工业级。

3.2 工艺路线

工艺路线如图 1 所示。

3.3 主要检测设备与仪器

马弗炉,烘箱,沥青软化点测定仪,Agilent 高效液相色谱仪。

4 结果与讨论

4.1 理化性质

对科迈普通防老剂 RD、国外高含量防老剂 RD 和科迈高含量防老剂 RD 的理化性质进行对比,见表 1。

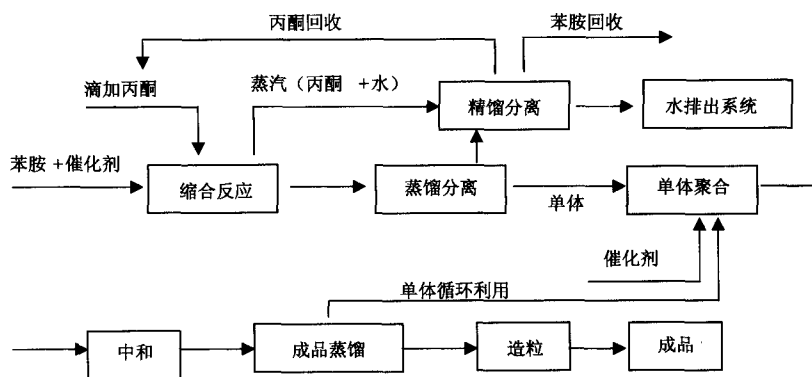


图 1 工艺路线

表 1 防老剂 RD 产品理化性质对比

项 目	科迈普通防老剂 RD	国外高含量防老剂 RD	科迈高含量防老剂 RD
外观	琥珀色至浅棕色粒状	琥珀色至浅棕色粒状	琥珀色至浅棕色粒状
软化点/℃	92.1	92.5	91.3
加热减量/%	0.16	0.13	0.08
灰分含量/%	0.13	0.10	0.06
异丙基二苯胺含量(面积归一法)/%	0.15	0.09	0.07
二聚体含量/%	25.5	36.2	50.6
三聚体含量/%	14.7	27.6	24.3
四聚体含量/%	8.3	16.6	10.5
有效成分(二、三、四聚体)含量(面积归一法)/%	48.6	80.4	85.4
乙醇不溶物含量/%	0.13	0.10	0.06

4.2 液相色谱对比

3种防老剂RD产品的液相色谱见图2~4。

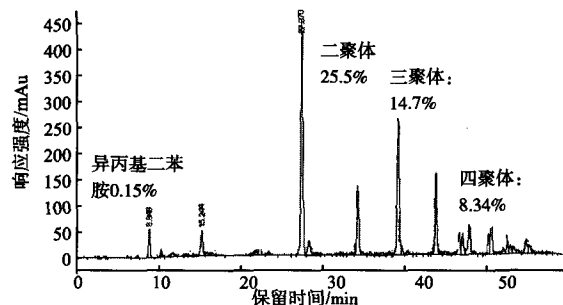


图2 科迈普通防老剂RD的液相色谱

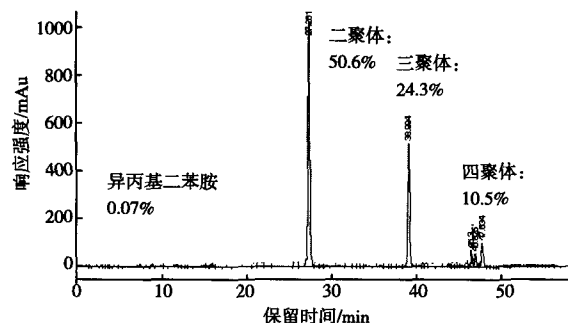


图3 科迈高含量防老剂RD的液相色谱

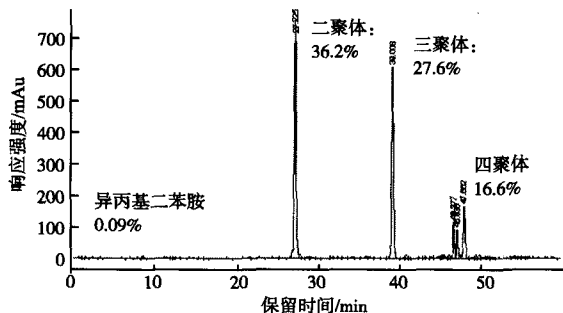


图4 国外高含量防老剂RD的液相色谱

从图2~4可以看出,科迈普通防老剂RD的二、三、四聚体总含量为48.6%,异丙基二苯胺含量为0.15%;科迈高含量防老剂RD的二、三、四聚体总含量为85.4%,异丙基二苯胺含量为0.07%;国外高含量防老剂RD二、三、四聚体总含量为80.4%,异丙基二苯胺含量为0.09%。对比可知,科迈高含量防老剂RD的二、三、四聚体总含量远高于科迈普通防老剂RD,异丙基二苯胺含量远低于普通防老剂RD。科迈高含量防老

剂RD的二、三、四聚体总含量比国外高含量防老剂RD的略高,异丙基二苯胺含量相当。

4.3 核磁共振 ^1H -NMR谱对比

3种防老剂RD产品的核磁共振 ^1H -NMR谱见图5~7。

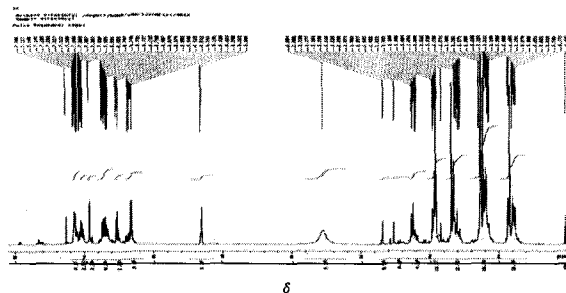


图5 科迈普通防老剂RD的 ^1H -NMR谱

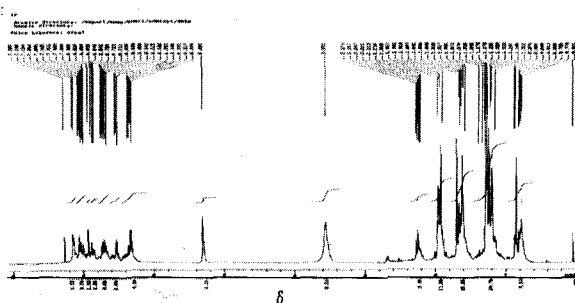


图6 科迈高含量防老剂RD的 ^1H -NMR谱

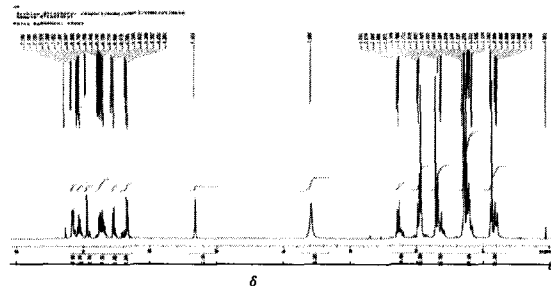
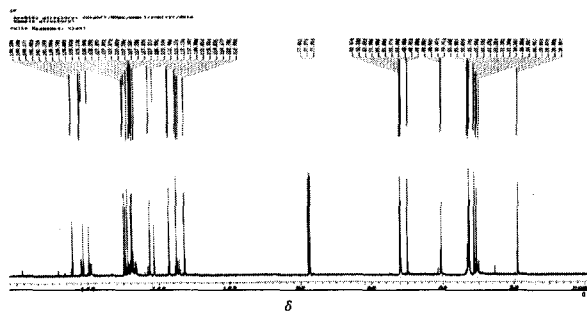
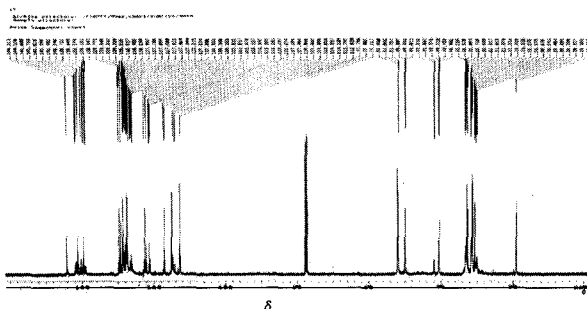
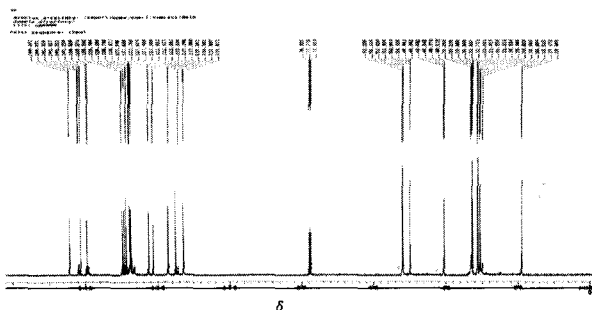


图7 国外高含量防老剂RD的 ^1H -NMR谱

由科迈普通防老剂RD、科迈高含量防老剂RD、国外高含量防老剂RD的 ^1H -NMR谱对比可见,出峰位置及峰型完全相同,表明科迈生产的普通防老剂RD和高含量防老剂RD与国外高含量防老剂RD产品氢原子的种类及数量相同。

4.4 核磁共振 ^{13}C -NMR谱对比

3种防老剂RD产品的核磁共振 ^{13}C -NMR谱见图8~10。

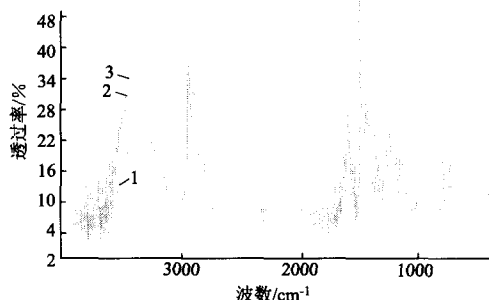
图8 科迈普通防老剂 RD 的 ^{13}C -NMR 谱图9 科迈高含量防老剂 RD 的 ^{13}C -NMR 谱图10 日本FR的 ^{13}C -NMR 谱

由科迈普通防老剂 RD、科迈高含量防老剂 RD、国外高含量防老剂 RD 的 ^{13}C -NMR 谱对比可见,出峰位置及峰型完全相同,表明科迈生产的

普通防老剂 RD 和高含量防老剂 RD 与国外高含量防老剂 RD 产品的碳原子的种类及数量相同。

4.5 红外光谱对比

3 种防老剂 RD 的红外光谱见图 11。



1. 科迈高含量防老剂 RD; 2. 国外高含量防老剂 RD;
3. 科迈普通防老剂 RD。

图11 3 种防老剂 RD 的红外光谱

由图 11 可见,科迈普通防老剂 RD、科迈高含量防老剂 RD 及国外高含量防老剂 RD 的红外光谱峰型、出峰位置、峰的数量都一致。

5 结语

综上所述,用二步合成改进法制得的防老剂 RD 产品质量好,有效成分含量达到 80% 以上,二聚体含量在 45% 以上。与科迈普通防老剂 RD、国外高含量防老剂 RD 的红外光谱、核磁共振谱比较,科迈高含量防老剂 RD 的有效成份含量明显超过普通防老剂 RD,与国外高含量防老剂 RD 相当,有些指标甚至超过了国外高含量防老剂 RD。天津科迈化工有限公司已经实现了高有效成分含量防老剂 RD 产业化,并建成了年产能力 1 万 t 的生产线。

▲印度媒体报道,印度本国橡胶需求量下降,其橡胶价格与国际橡胶价格的差距逐渐拉大。全球橡胶价格不断上涨,这主要是由于泰国政府实施了橡胶收储计划。此前,印度多家轮胎制造商已进口较低价格的橡胶,其产品具有一定的优势。

伯文

▲住友化学工业公司日前举行了新加坡溶聚丁苯橡胶工厂奠基仪式。该厂总投资 1.2 亿美

元,于 2013 年 6 月竣工,当年末开始运营,届时溶聚丁苯橡胶年产能可为 4 万 t。

尚轮

▲马来西亚政府推出一项橡胶树重植和新植计划,4 万 hm^2 老橡胶树将被重植,5 年内每年新种植 3 万 hm^2 橡胶树。目标是到 2020 年橡胶树种植面积达到 120 万 hm^2 ,生产 200 万 t 乳胶,并带动下游产业,使产值增加 529 亿林吉特。

鲁棣