

两种联苯二酚化合物的制备及其在天然橡胶中的应用

熊艳玲¹, 李 博¹, 熊 勇¹, 金 雷¹, 赵燕超¹, 董 栋²

[1. 彤程化学(中国)有限公司, 上海 201507; 2. 北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176]

摘要: 制备3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚和5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚,并研究其在天然橡胶(NR)中的应用。结果表明,以2,4-二叔丁基苯酚为单体、氯化铜和四甲基乙二胺为催化剂、甲醇为溶剂合成3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚,再以3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚为原料、氯化铝和硝基甲烷为催化剂、苯为溶剂制备5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚(为易于溶剂回收,后处理的重结晶采用四氯化碳单组分溶剂)是可行的;将3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚和5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚作为防老剂用于NR中,胶料的抗硫化返原性能、耐热老化性能和热稳定性优于防老剂BHT胶料。

关键词: 联苯二酚化合物;防老剂;天然橡胶;热稳定性

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2016)11-25-05

天然橡胶(NR)制品在使用或贮存过程中由于受热、光、氧和臭氧等的作用,逐渐出现变色、发粘、变硬发脆、表面裂纹等现象,同时物理性能降低,透气率增大,最终失去使用价值,这种现象称为老化或热氧老化^[1]。为抑制或延缓NR制品的老化进程,延长使用寿命,提高使用价值,常在NR胶料中加入防老剂。目前受阻酚类和芳胺类防老剂应用最广,其中受阻酚类防老剂以毒性低、色泽污染性小、相容性好等优点,有取代芳胺类防老剂的趋势。

3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚和5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚是典型的双酚型受阻酚,具有橡胶防老剂的特征结构。

3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚的研制国内鲜有报道。安燕等^[2]以2,4-二叔丁基苯酚和过氧化氢为原料,在80℃、碱性和月桂酸为催化剂的条件下,经氧化缩合反应最终制得3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚。Stefan Wünnemann等^[3]以2,4-二叔丁基苯酚为单体,在氯化铜和乙二胺的催化下,反应制得3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚。Takehiko Yamatox等^[4]以2,4-二叔丁基

苯酚为单体,在四氯苯醌的催化下,反应制得3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚。

5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚的研制未见国内报道。据国外研究报道^[3-4],5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚的制备主要以3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚为原料,在氯化铝的催化下,反应得到最终产物,但其后处理过程包括减压蒸馏、萃取和重结晶等,十分繁琐。

本课题参考上述方法,优化后处理工艺,制备了3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚和5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚(将后处理的重结晶双组分溶剂换成单组分溶剂,以便于回收溶剂),并将两种联苯二酚化合物作为防老剂应用在NR胶料中,同时与防老剂BHT进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

2,4-二叔丁基苯酚(质量分数为0.97)、氯化铜(质量分数为0.9999)、四甲基乙二胺(质量分数为0.99)、氯化铝(质量分数为0.97)、硝基甲烷(分析纯)、叔丁基甲基醚(质量分数为0.99)和苯(质量分数为0.995),阿拉丁控股集团产品;四氯化碳(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司产品;四氢呋喃(高效液相色谱纯),费舍尔公司产品。

作者简介: 熊艳玲(1986—),女,湖北宜昌人,彤程化学(中国)有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的研制和测试工作。

1.2 仪器

真空干燥箱,上海一恒有限公司产品;ITQ1100型气相色谱-质谱(GC-MS)仪,美国Thermo公司产品;Ultrashield400型核磁共振(NMR)仪,美国布鲁克公司产品;热重分析(TG)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.3 两种联苯二酚化合物的制备

1.3.1 3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚

将2,4-二叔丁基苯酚[41.20 g (0.2 mol)]放入带搅拌器的三口烧瓶中,加入50 mL溶剂甲醇,室温搅拌形成均一的溶液;依次加入氯化铜[0.32 g (2.4 mmol)]和四甲基乙二胺[0.52 mL (3.6 mmol)],室温搅拌形成黑色溶液;向溶液中通入经过氯化钙干燥的空气,24 h后将有白色固体物质(3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚)生成的反应体系过滤,白色固体物质用冷甲醇洗涤并真空干燥,得到最终产物;同时滤液补加甲醇,继续反应,如此重复3次后停止反应。

1.3.2 5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚

将上述合成的3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚[36.1 g (0.088 mol)]放入带搅拌器的三口烧瓶中,加入240 mL溶剂苯,搅拌形成均匀的溶液;在10℃条件下,向溶液中加入氯化铝[20.0 g (0.25 mol)]和硝基甲烷/苯(56 mL/44 mL)混合溶液,搅拌反应3 h;停止搅拌后向三口烧瓶中加入160 mL冰水,形成白色蜂窝状凝胶固体(5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚);加入体积比为1:1的叔丁基甲基醚/四氢呋喃(3.40 mL)混合溶液,24 h后溶液分层,有机层用硫酸钠干燥;用旋转蒸发器除去有机层的有机溶剂,得到黄色的粗产物;粗产物用四氯化碳重结晶,得到白色的最终产物。

1.4 分析与测试

(1)两种联苯二酚化合物的质谱(MS)和NMR氢谱($^1\text{H-NMR}$)分别采用GC-MS仪和NMR仪测试。GC-MS仪测试采用电子轰击(EI)离子源,离子扫描采用全扫描方式;NMR仪测试采用氘代氯仿(CDCl_3)溶剂,频率为400 MHz。

(2)两种联苯二酚化合物的NR胶料(配方为NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,联苯二酚 0.75,硫黄 3.5,促进剂TBBS 0.7)物理性能按相应国家标准测试;热稳定性用TG仪测试,氧气的

氮,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 两种联苯二酚化合物的分析

2.1.1 3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚

(1)熔点

本研究合成的3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚熔点为 $194.8\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2)MS和NMR谱分析

3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚的MS谱和 $^1\text{H-NMR}$ 谱分别如图1和2所示(m/z 为质荷比)。

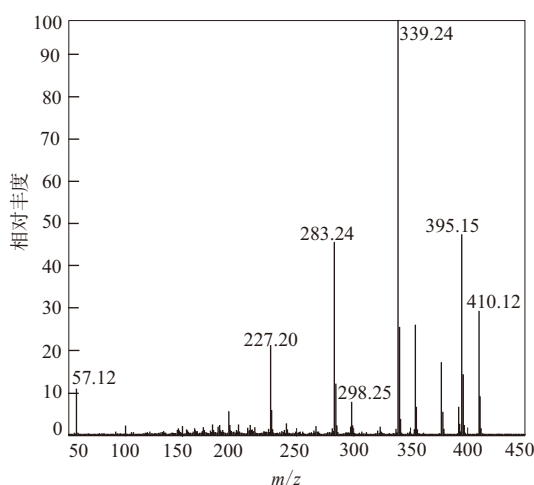


图1 3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚的MS谱

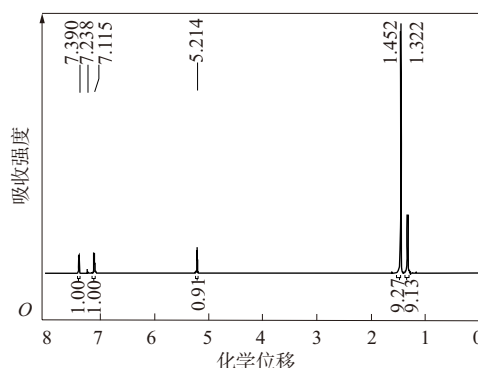


图2 3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

从图1可以看出, m/z 为57.12,227.20,283.24,298.25,339.24和395.15处分别有 $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2$, $-\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2$, $-\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$, $-\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_2$ 和 $-\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}_2$ 的碎片峰, m/z 为410.12处有 $-\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$ 的分子离子峰。

从图2可以看出,化学位移为7.390,7.238,7.115,5.214,1.452和1.322处分别有苯环6号位H、苯环4号位H、羟基H、苯环5号位叔丁基H和苯环3号位叔丁基H的信号峰。

综合上述分析得出,本课题以2,4-二叔丁基为单体合成出3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚。

2.1.2 5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚

(1) 熔点

本研究制备的5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚熔点为204.42℃。

(2) MS和NMR谱分析

5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚的MS谱和¹H-NMR谱分别如图3和4所示。

从图3可以看出, m/z 为57.11,227.12和283.11处分别有—C₄H₉, —C₁₅H₁₅O₂, —C₁₉H₂₃O₂的碎片峰, m/z 为298.15处有—C₂₀H₂₆O₂的分子离子峰。

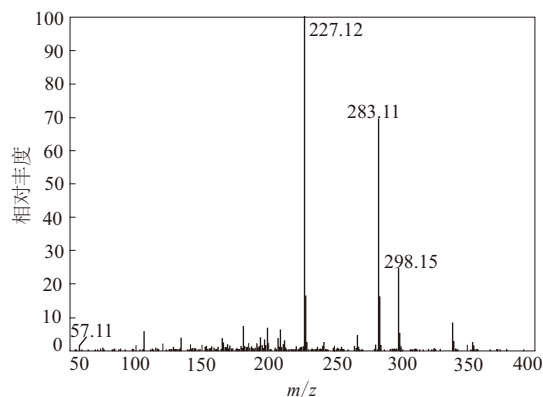


图3 5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚的MS谱

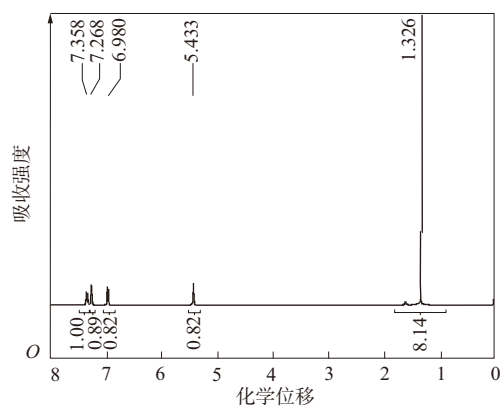


图4 5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚的¹H-NMR谱

从图4可以看出,化学位移为7.358,7.268,6.980,5.433和1.326处分别有苯环6号位H、苯环4号位H、苯环3号位H、羟基H和叔丁基H的信号峰。

综合上述分析得出,本课题以3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚为原料制备出5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚。

2.2 添加两种联苯二酚化合物的NR胶料性能

2.2.1 物理性能

将两种联苯二酚化合物用作防老剂用于NR胶料中,并与防老剂BHT(抗氧剂)进行对比。添加不同防老剂的NR胶料物理性能如表1所示。

从表1可以看出:与未添加防老剂的胶料相比,添加两种联苯二酚化合物的胶料 M_L 较大, t_{s2} 和 t_{90} 略长; t_{15}/t_{95} 可表征胶料的抗硫化返原性能,与未添加防老剂的胶料相比,添加两种联苯二酚化合物和防老剂BHT的胶料 t_{15}/t_{95} 较大,抗硫化返原性能较好,这也说明两种联苯二酚化合物与防老剂BHT一样可提高胶料的耐热老化性能;采用两种联苯二酚化合物的硫化胶片与未添加防老剂和添加防老剂BHT的硫化胶片一样呈黄色,同时与添加防老剂BHT的硫化胶片一样无色泽污染性,故两种联苯二酚化合物可用于浅色橡胶制品胶料;与未添加防老剂和添加防老剂BHT的硫化胶相比,添加两种联苯二酚化合物的硫化胶的拉伸强度略有下降,耐热老化性能提高。

2.2.2 热稳定性

NR硫化胶的热稳定性测试结果如图5和6及表2所示。

从图5和6及表2可以看出,在氧气气氛下,未添加与添加防老剂的硫化胶DTG曲线均有2个主要的质量损失温度区间,分别为250~400℃和400~550℃,就250~400℃的热氧质量损失过程来看,无论是相同质量损失率下的温度,还是质量损失速最大时的温度,添加两种联苯二酚化合物的硫化胶均较高,即其热稳定性较好。

2.2.3 防护机理

橡胶分子具有特定的结构,某些部位含有弱键和缺陷,在外界各种因素的作用下,这些弱键和缺陷自然成为化学反应的起点,即老化的突破口。在诸多因素中,氧化是导致橡胶老化的重要

表1 添加不同防老剂的NR胶料物理性能

项 目	空白	3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚	5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚	防老剂BHT
硫化仪数据(150℃)				
$M_L/(N \cdot m)$	0.34	0.49	0.62	0.83
$M_H/(N \cdot m)$	8.54	8.44	8.44	8.44
t_{s2}/min	2.37	2.62	2.75	2.73
t_{90}/min	7.13	7.50	7.67	7.58
$t_{15}^{1)}/t_{95}$	2.88	2.99	2.94	2.94
硫化胶性能(150℃ $\times t_{90}$)				
胶片外观	黄色	黄色,无色泽污染	黄色,无色泽污染	黄色,无色泽污染
邵尔A型硬度/度	46	44	46	46
拉伸强度/MPa	23.8	20.2	22.7	23.1
拉伸伸长率/%	568	568	565	576
100℃ $\times 48$ h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	-9	-5	-6	-6
拉伸强度变化率/%	-95.8	-93.1	-93.4	-93.5
拉伸伸长率变化率/%	-78.9	-70.1	-70.4	-73.3
100℃ $\times 96$ h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	-11	-9	-10	-9
拉伸强度变化率/%	-97.1	-95.0	-96.5	-96.5
拉伸伸长率变化率/%	-85.2	-78.9	-82.3	-83.5

注:1)硫化返原率为5%对应的时间。

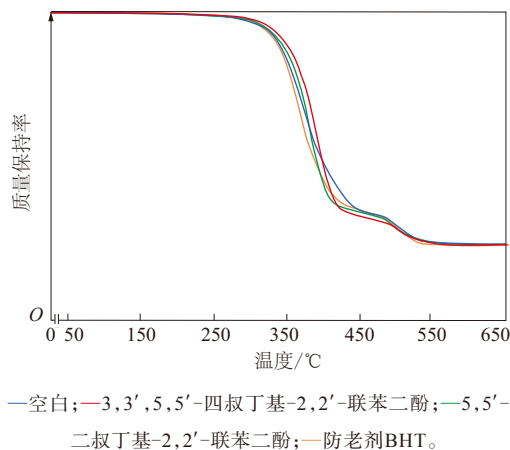
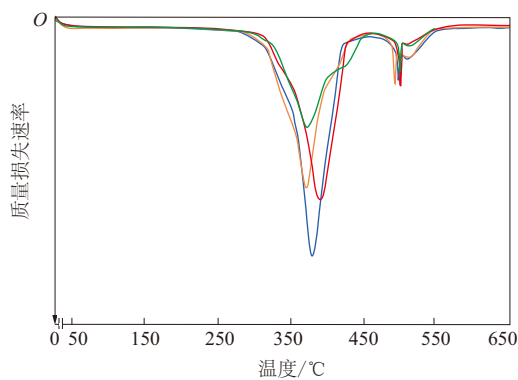


图5 NR硫化胶的TG曲线



注同图5。

图6 NR硫化胶的DTG曲线

表2 NR硫化胶在不同质量损失率和质量损失速率最大时的温度

项 目	空白	3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚	5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚	防老剂BHT
$\theta_1^{1)}/^{\circ}C$	317.23	322.44	321.16	318.75
$\theta_2^{2)}/^{\circ}C$	338.87	345.29	342.50	339.11
$\theta_{max}^{3)}/^{\circ}C$	380.11	399.42	390.89	386.29

注:1)质量损失率为5%的温度;2)质量损失率为10%的温度;3)质量损失速率最大的温度。

因素之一。目前普遍的观点是橡胶老化是一种自动氧化反应,具有自由基链式氧化机理和自动催化的特性^[5-7],如图7所示(RH代表橡胶分子)。

受阻酚类防老剂(分子式用Ar—OH表征,Ar为芳基)是有效的抗氧化剂,其结构中的—OH比较容易解析出氢原子,从而破坏自由基自动氧化链反应:

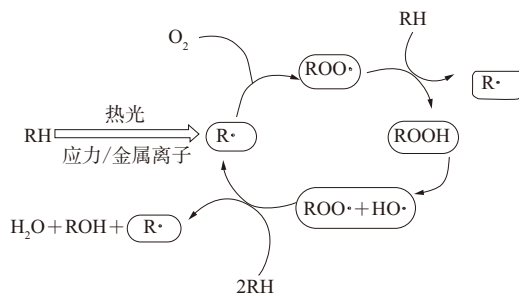


图7 橡胶老化的自由基链反应过程

$\text{ROOH} \rightarrow \text{ROO} \cdot + \text{H} \cdot$, $\text{Ar}-\text{OH} + \text{ROO} \cdot \rightarrow \text{ROOH} + \text{Ar}-\text{O} \cdot$; 同时, 此过程生成的芳氧自由基($\text{Ar}-\text{O} \cdot$)比较稳定, 兼具捕获活性自由基的能力, 还可以终止第2个动力学链: $\text{Ar}-\text{O} \cdot + \text{ROO} \cdot \rightarrow \text{ROO}-\text{O}-\text{Ar}$ 。

研究表明^[8], 受阻酚类防老剂的抗氧效率与其本身的分子结构有密切关系。3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚和5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚均有2个羟基, 且在羟基的邻、对位引入了斥电子基团, 体积较大, 有利于保护酚羟基不被氧化消耗和减少电荷转移的络合作用, 抗氧化效率比防老剂BHT显著提高, 对橡胶的防护性能更好。

3 结论

(1) 以2,4-二叔丁基苯酚为单体、氯化铜和四甲基乙二胺为催化剂、甲醇为溶剂合成3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚是可行的; 以3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚为原料、氯化铝和硝基甲烷为催化剂、苯为溶剂制备5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚是可行的, 且后处理的重结晶采用四氯化碳单组分溶剂, 溶剂回收方便。

(2) 将本研究3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯二酚和5,5'-二叔丁基-2,2'-联苯二酚作为防老剂

用于NR中, 胶料的抗硫化返原性能、耐热老化性能和热稳定性优于防老剂BHT胶料。

参考文献:

- [1] 张会平. 三叉结构受阻酚类抗氧剂的合成与性能研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2008.
- [2] 安燕, 王锐, 陶文亮, 等. 2,2'-二羟基-3,3',5,5'-四叔丁基联苯的合成及工艺优化[J]. 贵州化工, 2008, 33(2): 34-36.
- [3] Stefan Wünnemann, Roland Fröhlich, Dieter Hoppe. Asymmetric Strecker Reaction of N-Benzhydrylimines Utilising New Tropos Biphenyldiol-based Ligands[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2008(4): 684-692.
- [4] Takehiko Yamatox, Ken-ichi Hasegawa, Yoshiyuki Saruwatari, et al. Novel Spherand-type Calixarenes-synthesis, Conformational Studies, and Isomer Separation[J]. Chemische Berichte, 1993, 126(6): 1435-1439.
- [5] Rabek J F. Photostabilization of Polymers[M]. New York: Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1990: 63-69.
- [6] Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants[M]. New York: Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1993: 25-29.
- [7] Gugumus F. New Trends in the Stabilization of Polyolefin Fibers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1994, 44(3): 273-279.
- [8] 张永鹏, 陈俊, 郭绍辉, 等. 受阻酚类抗氧剂的研究进展及发展趋势[J]. 塑料助剂, 2011(3): 1-7.

收稿日期: 2016-06-09

Preparation of Two Kinds of Diphenol Compounds and Their Application in NR

XIONG Yuling¹, LI Bo¹, XIONG Yong¹, JIN Lei¹, ZHAO Yanchao¹, DONG Dong²

[1. Red Avenue Chemical (China) Co., Ltd, Shanghai 201507, China; 2. Beijing Red Avenue Innovation Technology Co., Ltd, Beijing 100176, China]

Abstract: In this study, 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-2,2'-biphenyldiol and 5,5'-di-tert-butyl-2,2'-biphenyldiol were prepared and their applications in natural rubber (NR) compound were experimentally investigated. The results showed that 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-2,2'-biphenyldiol was prepared by using 2,4-di-tert-butylphenol as starting material, copper chloride and tetramethylethylenediamine as catalysts, and methanol as solvent, then 5,5'-di-tert-butyl-2,2'-biphenyldiol was produced from 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-2,2'-biphenyldiol by using aluminum chloride and nitromethane as catalysts, and benzene as solvent. In order to recover solvent efficiently, carbon tetrachloride was used as solvent in recrystallization. It was found that with these diphenol compounds in the NR compounds, the anti-reversion performance, heat aging resistance and thermal stability of the compounds were better than that of the compound with antioxidant BHT.

Key words: diphenol compound; antioxidant; natural rubber; thermal stability

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告