

促进剂CBS的混合氧化法合成工艺及微观结构表征

苗进之¹, 贾太轩^{1,2*}, 王奎亮¹, 刘志勇¹, 宋平原¹, 宋相旭¹

(1. 河南省开伦化工有限责任公司, 河南 安阳 456400; 2. 安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

摘要: 研究N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂CBS)的混合氧化法合成工艺, 采用傅里叶红外光谱等多种检测方法分析反应产物的微观结构。将2-巯基苯并噻唑(促进剂MBT)和环己胺混合, 采用绿色复合氧化剂的混合氧化工艺, 确定了合成促进剂CBS的最佳工艺条件为: 促进剂MBT/环己胺/复合氧化剂/水的物质的量比 1/2.3/1.2/45, 温度 40~50 ℃, 打浆成盐时间 40 min; 新环己胺/回收环己胺的物质的量比 1/1.2; 制得的促进剂CBS纯度为99.8%, 收率达到95%。采用混合氧化法制备促进剂CBS, 可以解决次氯酸钠氧化法废水含盐量高和双氧水氧化法收率低的问题, 且环己胺循环使用, 是具有工业应用价值的绿色工艺。

关键词: 促进剂CBS; 2-巯基苯并噻唑; 环己胺; 混合氧化法

中图分类号: TQ330.38⁺5

文章编号: 2095-5448(2023)01-0035-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.01.0035



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂CBS)是一种后效性促进剂, 具备次磺酰胺类促进剂的典型优点, 如优异的抗焦烧性、加工安全性和较短的硫化时间等^[1-2]。促进剂CBS常和二硫化四基秋兰姆(促进剂TMTD)、2-巯基苯并噻唑(促进剂MBT)等碱性促进剂用作第二促进剂, 一些碱性促进剂如二硫代氨基甲酸盐类也可增强其活性。促进剂CBS主要用于制造轮胎、胶管、胶鞋、电缆等工业橡胶制品^[3]。目前促进剂CBS的主要合成工艺是促进剂MBT或促进剂MBT-钠盐与环己胺混合后, 再加氧化剂反应缩合。根据氧化剂种类, 合成工艺可分为氯气氧化法、次氯酸钠氧化法、双氧水氧化法、氧气催化氧化法等^[4-8]。

本工作采用混合氧化法, 即用双氧水和次氯

酸钠复合氧化, 经过打浆成盐、氧化、抽滤、水洗、干燥步骤制备促进剂CBS, 考察优化工艺条件, 为其工业化生产和技术改进提供试验数据参考, 并采用傅里叶红外光谱(FTIR)、紫外-可见光吸收光谱(UV-vis)、液相色谱(LC)-质谱(MS)联用、X射线衍射(XRD)、热重(TG)-差热分析(DTA), 核磁共振波谱(NMR)揭示促进剂CBS的微观结构, 为其拓展应用提供理论基础。

1 实验

1.1 主要原料

溶剂法促进剂MBT(纯度为99.7%), 工业级, 河南省开伦化工有限责任公司产品; 环己胺, 工业级, 天津大茂化学试剂厂产品; 双氧水, 工业级, 河南东耀化工有限公司产品; 次氯酸钠, 工业级, 河南沃泽环保科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

SYC-15型恒温水浴箱, 南京桑力电子设备厂产品; DZF-6051型真空干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司产品; Spectrum R-1型FTIR仪, 美国

基金项目: 河南省中央引导地方科技发展专项跨区域研发合作项目(Z20221343016); 安阳市重大科技专项计划项目(2022A02GX008)

作者简介: 苗进之(1966—), 男, 河南滑县人, 河南省开伦化工有限责任公司董事长、高级经营师, 学士, 主要从事橡胶助剂的开发和应用研究与企业管理工作。

*通信联系人(jiataixuan@163.com)

Perkin Elmer公司产品;T9型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产品;Agilent 1260-6224LC-TOF型LC-MS联用仪,美国Agilent公司产品;D8 advance型XRD仪和Avance III HD型NMR仪,德国Bruker公司产品;SDTQ600型综合热分析仪,美国TA公司产品。

1.3 促进剂CBS的制备

在三口烧瓶中加入促进剂MBT和蒸馏水,水浴温度升至50℃,启动磁力搅拌器,慢慢添加环己胺,使原料充分混合;复合氧化剂溶液经滴液漏斗慢慢地加入,氧化温度维持在50℃,调整搅拌速度,保证反应缓慢且均匀地进行,复合氧化剂溶液滴加完成后,降温稳定一段时间;降温至40℃,恒温30 min;反应完毕后,过滤、洗涤、蒸馏、重结晶,将湿品促进剂CBS放入预热的烘箱中,在70℃下干燥2 h;利用抽滤的溶液和洗涤液回收环己胺。

采用高效液相色谱(HPLC)仪检测制得的促进剂CBS,按面积归一化法计算促进剂CBS的纯度和收率。

2 结果与讨论

2.1 最佳工艺条件

考察原料配比(物质的量比)、氧化条件、回收环己胺的用量等工艺参数对合成试验结果的影响。

经试验,确定采用混合氧化法制备促进剂CBS的最佳工艺条件为:促进剂MBT/环己胺/复合氧化剂/水的物质的量比 1/2.3/1.2/45,温度 40~50℃,打浆成盐时间 40 min;氧化时间 4 h;新环己胺/回收环己胺的物质的量比 1/1.2。

在此工艺条件下制得的促进剂CBS纯度为99.8%,收率为95%。产品收率超出了以次氯酸钠为氧化剂的传统合成工艺的水平,生产废水中的含盐量显著减小。回收环己胺的循环使用有效降低了环己胺用量,提高了经济效益。

2.2 促进剂CBS微观结构分析

2.2.1 FTIR分析

促进剂CBS的FTIR谱如图1所示。

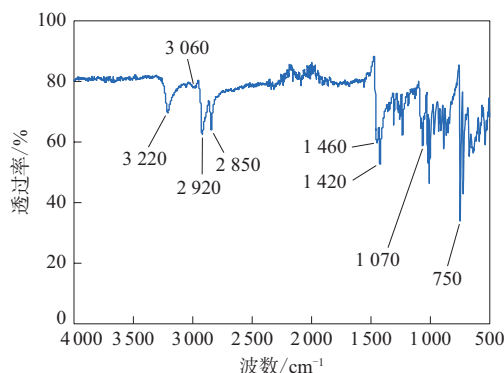


图1 促进剂CBS的FTIR谱

由图1可知:波数750 cm⁻¹处是苯环上C—H键的面外弯曲振动吸收峰^[9];1 070 cm⁻¹处是C—S键的伸缩振动吸收峰;1 420 cm⁻¹处是C—N键的伸缩振动吸收峰;1 460 cm⁻¹处是苯环上C=C的伸缩振动吸收峰;2 850和2 920 cm⁻¹处是环烷基中C—H键的伸缩振动吸收峰;3 060 cm⁻¹处是苯环上C—H键的伸缩振动吸收峰;3 220 cm⁻¹处是N—H键的伸缩振动吸收峰。因此,可以初步确定促进剂CBS含有C—N键、C—S键、N—H键、苯环、环烷基。

2.2.2 UV-vis分析

用丙酮为参比,对质量浓度为0.1 g·L⁻¹的促进剂CBS丙酮溶液进行检测。促进剂CBS的UV-vis谱如图2所示。

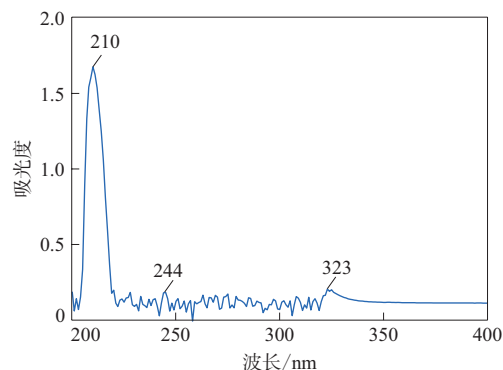


图2 促进剂CBS的UV-vis谱

由图2可知,促进剂CBS丙酮溶液有3个吸收峰,对应波长323,244,210 nm的吸收峰分别是促进剂CBS分子中五元杂环、邻位二取代芳环和苯环的n→π*, π→π*, n→σ*的电子跃迁时产生的。这为HPLC检测器选取最大吸收波长210 nm检测促进剂CBS并计算其收率和纯度提供了试验依据。

2.3 LC-MS分析

促进剂CBS的LC和MS谱分别如图3和4所示。

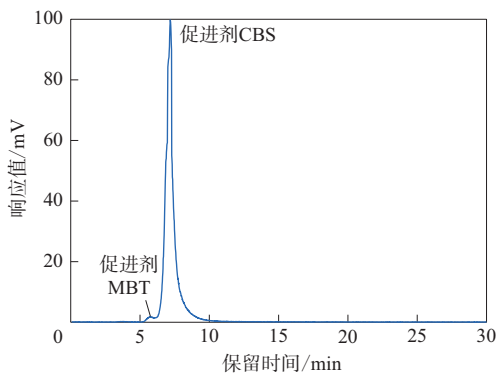


图3 促进剂CBS的LC谱

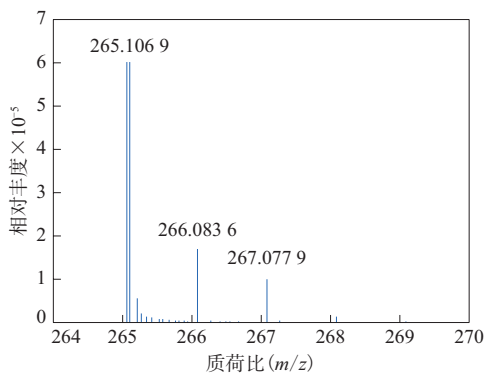


图4 促进剂CBS的MS谱

由文献[10]得知促进剂CBS的标准曲线，回归方程为 $Y=33\ 765X+109\ 496$, $R^2=0.999\ 8$ 。由图3可以看出，促进剂CBS的纯度高，并含有微量的促进剂MBT杂质。采用面积归一化法计算，促进剂CBS的纯度达到99.8%。

由图4可知，最大相对丰度对应的质荷比(m/z)为265.1069，参考促进剂CBS标准MS谱，即相对分子质量为264.106，与实际相对分子质量基本一致。

2.4 XRD分析

促进剂CBS的XRD谱如图5所示， 2θ 为衍射角。

由图5可知，促进剂CBS的特征衍射峰分别在 2θ 为23.0, 27.4, 30.0, 32.9, 34.6, 40.6, 45.0, 47.0, 53.0, 56.6, 65.0和71.0°处，对应的晶面分别为(0-1-1)，(-1-2-1)，(0-3-1)，(-2-1-1)，(-2-2-1)，(0-1-2)，(-3-30)，(-1-3-2)，

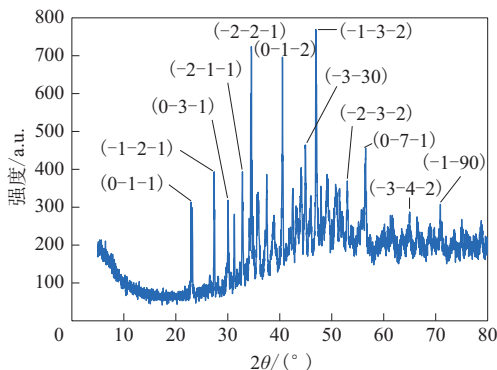


图5 促进剂CBS的XRD谱

(-2-3-2)，(0-7-1)，(-3-4-2)，(-1-90)。促进剂CBS属于空间群单斜晶系，空间群为 $P_{mcn}/6204$ ，体积为 $385.23\ \text{\AA}^3$ 。促进剂CBS的晶胞参数：轴长 $a=7.010\ 0\ \text{\AA}$, $b=12.142\ 00\ \text{\AA}$, $c=4.526\ 00\ \text{\AA}$ ；轴角 $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$ 。

2.5 TG-DTA分析

促进剂CBS在氮气保护的条件下，以 $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温，TG-DTA曲线如图6所示。

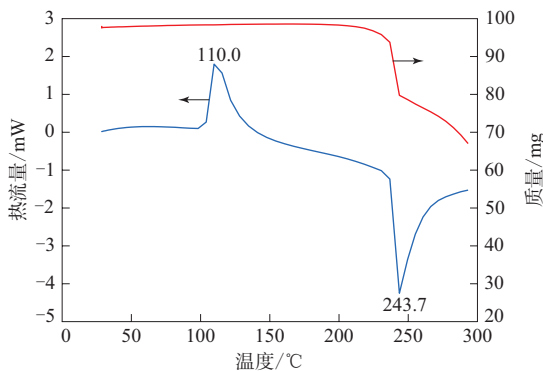


图6 促进剂CBS的TG-DTA曲线

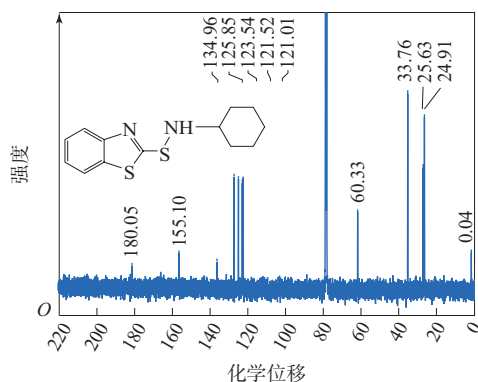
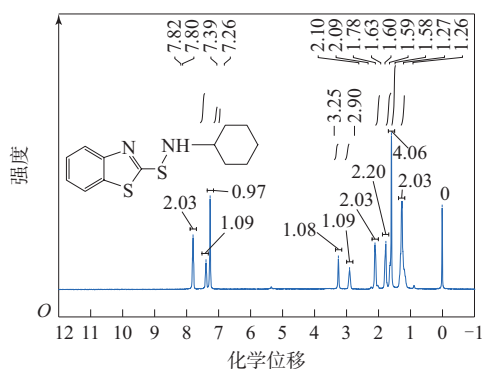
由DTA曲线可知，促进剂CBS的初熔点为 $100\ ^\circ\text{C}$ ，温度达到 $110.0\ ^\circ\text{C}$ 时有一个吸热峰，达到 $243.7\ ^\circ\text{C}$ 时有一个较强的分解放热峰。

由TG曲线可知，在 $110.0\ ^\circ\text{C}$ 时促进剂CBS的质量没有变化，从 $243.7\ ^\circ\text{C}$ 开始质量逐渐减小，说明促进剂CBS分解。热效应分析表明，样品纯度较高，在温度较高时促进剂CBS依然能保持良好的稳定性，符合其迟效性的特点。

2.6 NMR分析

促进剂CBS的 ^{13}C -NMR和 ^1H -NMR谱分别如图7和8所示。

由图7可知 ^{13}C -NMR ($100\ \text{MHz}$, CDCl_3) 的

图7 促进剂CBS的¹³C-NMR谱图8 促进剂CBS的¹H-NMR谱

化学位移(δ): 180.05, 155.10, 134.96, 125.85, 123.54, 121.52, 121.01, 60.33, 33.76(两个C), 25.63, 24.91(两个C)。

由图8可知¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃)的 δ : 7.81(d, J=8.0 Hz, 2H), 7.39(s, 1H), 7.26(s, 1H), 3.25(s, 1H), 2.90(s, 1H), 2.10(d, J=4.0 Hz, 2H), 1.77(d, J=8.0 Hz, 2H), 1.58~1.63(m, 4H), 1.27(d, J=4.0 Hz, 2H)。在¹H-NMR谱中检测到了NH—C₆H₁₁, 可以推断出样品中碳原子的数目为13, 氢原子的数目为16, 与促进剂CBS的分子式C₁₃H₁₆N₂S₂相吻合, 这为推测反应产物的结构提供了强有力的依据。

3 结论

本工作采用混合氧化法制备促进剂CBS, 确定的最佳工艺条件为: 促进剂MBT/环己胺/复合氧化剂/水的物质的量比 1/2.3/1.2/45, 温度 40~50℃, 打浆成盐时间 40 min; 氧化时间 4 h; 新环己胺/回收环己胺的物质的量比 1/1.2。

制得的促进剂CBS纯度达到99.8%, 收率达到95%。

经FTIR, UV-vis, LC-MS, XRD, TG-DTA, NMR综合分析和结构表征, 确定反应产物是目标产品促进剂CBS。由LC-MS谱确定促进剂CBS的相对分子质量约为264。从XRD谱得到促进剂CBS的晶胞参数, 其属于空间群单斜晶系。从TG-DTA曲线得出促进剂CBS的初熔点为100℃, 在温度较高时其依然能保持良好的稳定性, 是具有良好抗焦烧性的优良的后效性促进剂。

参考文献:

- [1] 高妍. 橡胶硫化促进剂CBS合成工艺的改进研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [2] HEIDEMN G, NOORDEMEER J, DATTA R N, et al. Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: A new route for zinc oxide reduction in rubber compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 77(2): 336-337.
- [3] BROUSSARD F, ADOVASIO M, TARONI G, et al. Enamines as vulcanization accelerators for natural or synthetic rubbers[P]. USA: USP 6 281 295, 2001-08-28.
- [4] KAWAOKA Y, ODA H, YASUMOTO M, et al. N-substituted benzothiazole-2-sulfonamides, method of their preparation, method of preventing scorching of rubber[P]. USA: USP 4 410 704, 1983-10-18.
- [5] LEWIS I, BRUNS C. Synthesis of somatostatin analogues incorporating nucleoside amino acid[J]. Tetrahedron, 1994, 50(25): 7485-7494.
- [6] WEIDENHAUPT H J, BUDING H, HAHN J, et al. Vulcanizing agents based on organic sulphur-nitrogen compounds for unsaturated rubbers and mixtures of these[P]. USA: USP 7 319 124, 2008-01-15.
- [7] T O U K A N S S. Manufacture of Sulfan amides[P]. USA: USP 4 258 197, 1981-03-24.
- [8] JOSEPH J, LOUIS S. Process for preparation N-branched-chain alkyl and cycloalkyl 2-benzothiazole sulfenamides[P]. USA: USP 3 549 650, 1970-12-22.
- [9] KACANI S, HOLCIK J, MASEK J, et al. N-cyclo-hexyl-benzothiazole-2-sulphenamide by reacting 2-mercapto: benzothiazole with cyclo-hexyl-amine and oxidising the obt. Salt[P]. UK: GB2 080 294, 1982-02-03.
- [10] EISENHUTH L, BERGFELD M. Process for the preparation of benzothiazolyl-2-sulphenamides[P]. USA: USP 5 436 346, 1995-07-18.

收稿日期: 2022-10-28

Synthesis Process and Microstructure Characterization of Accelerator CBS by Mixed Oxidation Method

MIAO Jinzhi¹, JIA Taixuan^{1,2}, WANG Kuiliang¹, LIU Zhiyong¹, SONG Pingyuan¹, SONG Xiangxu¹

(1. Henan Kailun Chemical Co., Ltd., Anyang 456400, China; 2. Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: The mixed oxidation synthesis process of N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfonamide (accelerator CBS) was studied, and the microstructure of the reaction product was analyzed by various analysis methods such as Fourier infrared spectroscopy. The accelerator CBS was synthesized by firstly mixing 2-mercaptobenzothiazole (accelerator MBT) and cyclohexylamine, and then oxidizing the mixture by using mixed oxidation process with green composite oxidant. The optimum process conditions for synthesizing accelerator CBS were as follows: the molar ratio of the accelerator MBT/cyclohexylamine/composite oxidant/water was 1/2.3/1.2/45, the mixing temperature was 40~50 °C, and the time for pulping and salt formation was 40 min. The molar ratio of new cyclohexylamine/recovered cyclohexylamine was 1/1.2. The experimental results showed that the purity of the obtained accelerator CBS was 99.8% and the yield was 95% under the optimum process conditions. Using the mixed oxidation process to prepare accelerator CBS could solve the problems of high salt content in wastewater from the sodium hypochlorite oxidation method and low yield from the hydrogen peroxide oxidation method. In the process, cyclohexylamine was recycled. This process was a green process with industrial application value.

Key words: accelerator CBS; 2-mercaptobenzothiazole; cyclohexylamine; mixed oxidation process

铁系枝化丁戊橡胶创制技术获奖

日前,由中国科学院青岛能源所申报、巴陵石化公司等单位参与的“铁系枝化丁戊橡胶创制关键技术研究”项目荣获第二届“率先杯”未来技术创新大赛最高奖项——决赛优胜奖。

该项目针对我国合成橡胶依赖进口和石化下游C₄—C₅烯烃转化的重大需求,由中国科学院青岛能源所与巴陵石化公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、青岛森麒麟轮胎股份有限公司、山东昊华轮胎有限公司等合作,发展了铁系枝化丁戊橡胶新材料的创制、合成与应用技术。

据介绍,该项目通过设计合成新型铁系金属络合物催化剂,创制铁系枝化丁戊橡胶新材料,研发出高效、高选择性的催化剂技术和催化聚合技

术,以及枝化丁戊橡胶微观结构的精准构筑与调控技术。研究团队还突破工程化放大若干技术难题,实现了铁系枝化丁戊橡胶百吨级间歇聚合和连续聚合中试放大试验,万吨级产业化示范项目也正在进行。他们还通过研究枝化丁戊橡胶微观结构与宏观性能之间的构效关系,构建其抗湿滑性、滚动阻力和耐磨性能之间的平衡关系,突破其在高性能轮胎胎面胶方面的应用关键技术,获得高性能抗湿滑胎面用橡胶新材料,有望形成变革性技术产品,解决溶聚丁苯橡胶关键技术难题。铁系枝化丁戊橡胶轮胎的抗湿滑性能达到欧盟标准A级,缩短了汽车的制动距离。目前项目正在建设年产100万条高性能轮胎制造示范线。

(摘自《中国化工报》,2022-12-09)

欢迎参加2023年国际橡胶会议(IRC2023)

征文活动