

原创学术论著丛书



# 橡胶助剂制备 新工艺(2)

须 辑

李红良

张智亮

李延升

王振香

主 编

副主编

审 阅



华东理工大学出版社

East China University of Science and Technology Press

# 橡胶助剂制备新工艺

(2)

主 辑

李红良 李延升

张智亮 王振香

主 编

副主编

审 阅



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

橡胶助剂制备新工艺(2)/须辑主编,李红良,李延升  
副主编. —上海:华东理工大学出版社,2016. 11

ISBN 978-7-5628-4788-5

I. ①橡… II. ①须… ②李… ③李… III. ①橡胶  
助剂—制备—生产工艺 IV. ①TQ330.38

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 239492 号

---

策划编辑 / 周 颖

责任编辑 / 陈新征

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: 021-64250306

网 址: [www.ecustpress.cn](http://www.ecustpress.cn)

邮 箱: [zongbianban@ecustpress.cn](mailto:zongbianban@ecustpress.cn)

印 刷 / 江苏凤凰数码印务有限公司

开 本 / 710 mm×1 000 mm 1/16

印 张 / 20

字 数 / 402 千字

版 次 / 2016 年 11 月第 1 版

印 次 / 2016 年 11 月第 1 次

定 价 / 68.00 元

---

版权所有 侵权必究

## 序 言

随着橡胶工业的持续发展,世界橡胶助剂生产格局发生了巨大变化,最突出的特点是橡胶助剂生产链逐渐由欧美转向亚洲,尤其是中国。据国家橡胶工业协会助剂分会统计,2010年我国橡胶助剂总产量70万吨,2015年我国橡胶助剂总产量已达101.4万吨,占世界总量的70%以上,其中橡胶硫化促进剂和橡胶防老剂产量约为70万吨,我国已经成为世界最大的橡胶助剂生产国和供应国,中国橡胶助剂工业正步入由大国到强国转变的关键时期,工艺技术创新、清洁生产、环保新产品的开发已成为行业发展的重要推动力。因此,汇集老牌世界助剂强国的工艺技术,借鉴国内现有研究成果具有十分重要的意义。

为此作者曾于2014年8月出版了《橡胶助剂制备新工艺》,主要介绍了占橡胶制品助剂用量70%以上的橡胶硫化促进剂和橡胶防老剂(12章,125个品种)的制备新工艺。《橡胶助剂制备新工艺》的出版发行,引起了很大的反响,受到了热烈的欢迎,作者不断收到行业工作者的来电来函,希望对橡胶制品中用量虽然相对较少,但也不可或缺的数百种橡胶助剂的制备新工艺作一介绍。为此,作者选择了其中常用的126个品种(如硫化剂,增塑剂,光稳定剂,阻燃剂,防霉剂,防焦剂,塑解剂、再生活化剂和增黏剂,交联剂,偶联剂,润滑剂,有机发泡剂,有机着色剂等共12类)的新工艺予以介绍。本书作为《橡胶助剂制备新工艺》(Ⅱ)出版,弥补了缺乏增塑剂、光稳定剂等橡胶助剂制备新工艺介绍的遗憾,可为橡胶助剂行业领导、科技人员和相关大学及专科院校师生,在决策、开发过程中提供参考。

本书第一作者须辑同志是我的好友、前辈,他曾经长期从事橡胶助剂、药物中间体的试验研究,退休后,继续致力于该领域的研发,并取得了优异成绩。他



现在虽已步入高龄,然而为本书查阅、搜集、整理大量文献,花了整整四个月的日日夜夜,完成此书,求序于我,我有感于他对我国精细化工领域的关心,欣然命笔,草成此序,希望并深信此书的出版,将对我国橡胶工业的发展、创新和赶超国际先进水平做出贡献。

中国工程院院士  
上海复旦大学博导、教授

2016年7月20日

## 前 言

橡胶工业的飞跃发展,对人们生活的美化起了很大作用,而作为橡胶工业重要组成部分的橡胶助剂的快速发展,为橡胶工业发展提供了重要基础。橡胶助剂的品种多达 500 种以上。本书收录了常用的 126 个品种,共分硫化剂,增塑剂,光稳定剂,阻燃剂,防霉剂,防焦剂,塑解剂、再生活化剂和增黏剂,交联剂,偶联剂,润滑剂,有机发泡剂,有机着色剂等 12 章。本书除了对每个品种的化学名称、英文名称、分子式、相对分子质量、结构式、理化性质、质量指标及贮存等做一般性介绍外,还重点增加了每个品种的 CAS 号,为读者查阅外文参考文献提供了极大的方便。尤其是介绍了相关最新制备工艺,不仅让读者了解该产品当前的国际先进水平,还为该产品的开发提供了创新思路。另外,本书在每章末均列有每个产品制法的参考文献,以便读者查阅原文。

本书请中国工程院院士、上海复旦大学化学系博士生导师陈芬儿教授写了序言,在此深表感谢。

本书作者为须辑(上海市退(离)休高级专家协会理事、化工冶金专业委员会副主任委员、教授级高级工程师)、李红良(河南鹤壁联昊化工股份有限公司研发负责人、化学工艺硕士研究生)、李延升(鹤壁联昊化工股份有限公司副总工程师、化学博士研究生),在此对以下几位同志在本书成书过程中提供的帮助表示衷心感谢!

河南鹤壁联昊化工股份有限公司董事长张智亮先生在百忙中对本书作了认真审阅;

公司总工程师、高级工程师王振香精心审阅本书;

公司研发人员王文斐、徐光璞负责本书的全文录入;

华东理工大学张秋华副教授为该书制备新工艺提供了大量参考文献;

中国科学院上海生命科学信息中心季美云馆员查询了大量外文资料；  
上海图书馆祝淳翔馆员为本书查询了大量中文资料；  
上海橡胶助剂厂王关清高级工程师为本书日文专利作了译文；  
上海讯筑汽车工程有限公司陈苏婷工程师对本书信息传递、书稿整理付出了大量辛勤劳动。

由于笔者水平有限,不足之处在所难免,请专家、读者给予指正。

编者

2016年7月

# 目 录

|                           |    |
|---------------------------|----|
| <b>第一章 硫化剂</b> .....      | 1  |
| 一、硫化剂 PDM .....           | 1  |
| 二、己二胺 .....               | 3  |
| 三、硫化剂 MOCA .....          | 5  |
| 四、对醌二肟 PQD .....          | 6  |
| 五、硫化剂 DGM .....           | 8  |
| 六、四氯对苯醌 Vulklor .....     | 10 |
| 七、12402 酚醛树脂 .....        | 12 |
| 八、硫化剂 BPO .....           | 14 |
| 九、硫化剂 DCBP .....          | 16 |
| 十、硫化剂 DCP .....           | 17 |
| 参考文献 .....                | 19 |
| <br><b>第二章 增塑剂</b> .....  | 21 |
| 一、增塑剂 DMP .....           | 21 |
| 二、增塑剂 DEP .....           | 23 |
| 三、增塑剂 DIBP .....          | 26 |
| 四、增塑剂 DAP .....           | 27 |
| 五、增塑剂 DIOP .....          | 29 |
| 六、增塑剂 <i>n</i> -DOP ..... | 32 |
| 七、增塑剂 DINP .....          | 35 |
| 八、增塑剂 DBA .....           | 36 |
| 九、增塑剂 DIBA .....          | 39 |



|                    |    |
|--------------------|----|
| 十、增塑剂 DOA .....    | 41 |
| 十一、增塑剂 DIOA .....  | 43 |
| 十二、增塑剂 DBS .....   | 45 |
| 十三、增塑剂 DOS .....   | 47 |
| 十四、增塑剂 DIOS .....  | 50 |
| 十五、增塑剂 TOP .....   | 52 |
| 十六、增塑剂 TPP .....   | 54 |
| 十七、增塑剂 TCP .....   | 56 |
| 十八、增塑剂 TEC .....   | 58 |
| 十九、增塑剂 ATEC .....  | 61 |
| 二十、增塑剂 TBC .....   | 62 |
| 二十一、增塑剂 ATBC ..... | 65 |
| 二十二、增塑剂 ATHC ..... | 67 |
| 二十三、增塑剂 ATOC ..... | 69 |
| 二十四、油酸甲酯 .....     | 71 |
| 二十五、油酸丙酯 .....     | 73 |
| 二十六、油酸丁酯 .....     | 74 |
| 二十七、增塑剂 GMO .....  | 76 |
| 二十八、蓖麻醇酸甲酯 .....   | 79 |
| 二十九、松香酸甲酯 .....    | 81 |
| 三十、增塑剂 DOIP .....  | 84 |
| 三十一、氢化松香 .....     | 86 |
| 参考文献 .....         | 88 |

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| <b>第三章 光稳定剂 .....</b>           | <b>94</b> |
| 一、紫外线吸收剂 UV-214(DHBP) .....     | 94        |
| 二、紫外线吸收剂 UV-9 .....             | 96        |
| 三、紫外线吸收剂 BP-9(DS-49 美国商品) ..... | 99        |
| 四、紫外线吸收剂 UV-NBC .....           | 101       |
| 五、紫外线吸收剂 UV-P .....             | 103       |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 参考文献 .....                        | 105 |
| <b>第四章 阻燃剂</b> .....              | 107 |
| 一、阻燃剂 DBDPO(FK-10) .....          | 107 |
| 二、阻燃剂 TBC .....                   | 109 |
| 三、阻燃剂 BE-51 .....                 | 112 |
| 四、阻燃剂 PE-68 .....                 | 115 |
| 五、阻燃剂 CP-70 .....                 | 118 |
| 参考文献 .....                        | 119 |
| <b>第五章 防霉剂</b> .....              | 121 |
| 一、防霉剂 PCP(PCP-Na) .....           | 121 |
| 二、防霉剂 OPP .....                   | 123 |
| 三、防霉剂 O .....                     | 127 |
| 四、防霉剂 TBZ(噻菌灵) .....              | 129 |
| 五、防霉剂 DDM(双氯酚) .....              | 133 |
| 六、防霉剂 MBT .....                   | 134 |
| 七、棉隆(dazoment)/必速灭(Basamid) ..... | 136 |
| 参考文献 .....                        | 138 |
| <b>第六章 防焦剂</b> .....              | 140 |
| 一、防焦剂 NDPA(NA) .....              | 140 |
| 二、防焦剂 Retarder ASA .....          | 141 |
| 三、防焦剂 PA .....                    | 144 |
| 四、防焦剂 Retarder W .....            | 146 |
| 五、防焦剂 Retarder BA .....           | 149 |
| 六、防焦剂 Malic Acid .....            | 151 |
| 七、防焦剂 CTP .....                   | 152 |
| 参考文献 .....                        | 156 |



|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| <b>第七章 塑解剂、再生活化剂和增黏剂</b> ..... | 158 |
| 一、塑解剂 RPA .....                | 158 |
| 二、塑解剂 DBD(劈通 22) .....         | 159 |
| 三、再生活化剂 MSP-S .....            | 164 |
| 四、增黏剂 PTBP-FR .....            | 167 |
| 参考文献 .....                     | 169 |
| <br><b>第八章 交联剂</b> .....       | 170 |
| 一、交联剂 AD(DBPMH) .....          | 170 |
| 二、交联剂 BIPB(双 BP) .....         | 172 |
| 三、交联剂 DTBP .....               | 174 |
| 四、交联剂 TBPB(CP-02) .....        | 176 |
| 五、交联剂 BPC .....                | 177 |
| 六、交联剂 BPMC .....               | 180 |
| 七、交联剂 BBPV .....               | 181 |
| 八、交联剂 DBP(DIPB) .....          | 183 |
| 九、交联剂 CHP .....                | 185 |
| 十、交联剂 BDDMA .....              | 187 |
| 十一、交联剂 TMPTMA .....            | 189 |
| 十二、交联剂 EGDMA .....             | 191 |
| 十三、交联剂 TAIC .....              | 194 |
| 参考文献 .....                     | 197 |
| <br><b>第九章 偶联剂</b> .....       | 199 |
| 一、偶联剂 A-174 .....              | 199 |
| 二、偶联剂 A-1120(KH-792) .....     | 202 |
| 三、偶联剂 A-188 .....              | 204 |
| 四、偶联剂 A-151 .....              | 205 |
| 五、偶联剂 A-189(KH-590) .....      | 207 |
| 六、偶联剂 A-187(KH-560) .....      | 210 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 七、偶联剂 Si-69 .....        | 211 |
| 参考文献 .....               | 214 |
| <b>第十章 润滑剂</b> .....     | 216 |
| 一、润滑剂 SR(Armid HT) ..... | 216 |
| 二、润滑剂 PDMS(DC 200) ..... | 218 |
| 三、润滑剂 DC-400A .....      | 222 |
| 四、润滑剂 DC-510 .....       | 223 |
| 五、润滑剂 PMHS .....         | 227 |
| 参考文献 .....               | 229 |
| <b>第十一章 有机发泡剂</b> .....  | 231 |
| 一、发泡剂 AC(ADC) .....      | 231 |
| 二、发泡剂 AIBN(AZDN) .....   | 233 |
| 三、发泡剂 DIPA(DIAO) .....   | 236 |
| 四、发泡剂 TSH .....          | 239 |
| 五、发泡剂 OBSH .....         | 240 |
| 六、发泡剂 K(RA) .....        | 242 |
| 参考文献 .....               | 244 |
| <b>第十二章 有机着色剂</b> .....  | 246 |
| 一、联苯胺黄 G .....           | 246 |
| 二、联苯胺黄 AAMX(永固黄 G) ..... | 248 |
| 三、联苯胺黄 AAOT .....        | 251 |
| 四、汉沙黄 5GX .....          | 253 |
| 五、联苯胺黄 HR .....          | 255 |
| 六、四氯异吲哚啉酮黄 R .....       | 257 |
| 七、喹酞酮黄 .....             | 260 |
| 八、苯并咪唑酮黄 H4G .....       | 261 |
| 九、苯并咪唑酮黄 H3G .....       | 263 |



|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 十、钡红 2B(永固红 BB) .....        | 266 |
| 十一、钙红 2B(永固红 BB) .....       | 268 |
| 十二、锶红 2B .....               | 270 |
| 十三、立索尔红(钡盐) .....            | 272 |
| 十四、色淀红 C(钡盐) .....           | 275 |
| 十五、立索尔宝红 .....               | 277 |
| 十六、喹吖啶品红(2,9-二甲基喹吖啶酮) .....  | 280 |
| 十七、萘酚红 F3RK(永固红褐 HFM) .....  | 282 |
| 十八、阴丹士林枣红 H2R(永固红 TG) .....  | 284 |
| 十九、耐晒射光青莲色淀 .....            | 286 |
| 二十、永固紫(吡啶紫) .....            | 288 |
| 二十一、酞菁蓝( $\alpha$ 型) .....   | 293 |
| 二十二、酞菁蓝(稳定 $\alpha$ 型) ..... | 295 |
| 二十三、酞菁蓝(稳定 $\beta$ 型) .....  | 297 |
| 二十四、酞菁绿 G .....              | 298 |
| 二十五、颜料绿 B(萘酚绿 B) .....       | 301 |
| 二十六、氯溴酞菁绿 .....              | 304 |
| 参考文献 .....                   | 305 |

# 第一章 硫 化 剂

## 一、硫化剂 PDM

化学名称: *N,N'*-间亚苯基双马来酰亚胺

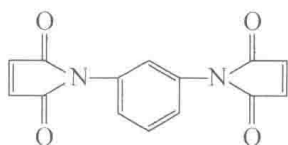
CAS: 3006-93-7

英文名称: *N,N'*-*m*-phenylene bismaleimide

分子式:  $C_{14}H_8N_2O_4$

相对分子质量: 268.22

结构式:

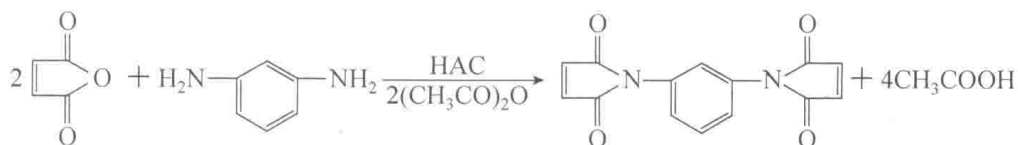


理化性质: 黄色或淡褐色粉末, 相对密度  $1.567 \pm 0.06$ , 熔点  $198 \sim 199^\circ\text{C}$ , 沸点  $499.3^\circ\text{C} \pm 28^\circ\text{C}$ , 溶于二甲基甲酰胺、四氢呋喃、热丙酮, 微溶于丙酮、己烷, 不溶于水、四氯化碳、石油醚、苯。

质量指标:

| 项 目                               | 指 标    |
|-----------------------------------|--------|
| 加热减量( $70^\circ\text{C}$ , 2 h)/% | $<0.5$ |
| 灰分/%                              | $<0.5$ |
| 熔点/ $^\circ\text{C}$              | $>195$ |

制法—<sup>[1]</sup>

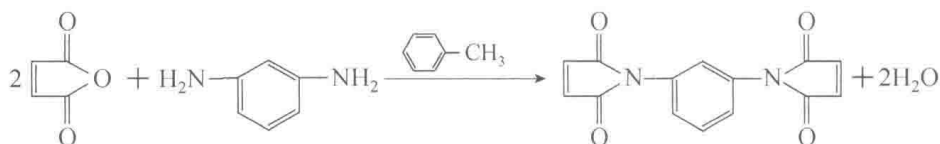


称取一定量的冰乙酸, 用泵抽入搪玻璃反应釜中, 开动搅拌, 加入定量间苯二胺, 搅拌至全部溶解, 称取定量马来酸酐, 缓慢加入反应釜中, 在低于  $45^\circ\text{C}$  条件下,



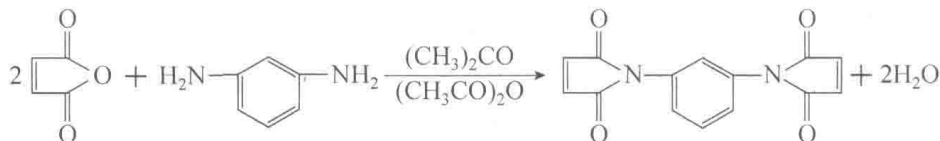
反应 30 min, 加入催化剂乙酐和阻聚剂, 在低于 45℃ 条件下, 反应 3 h。将反应物冷却到室温, 放入离心机中, 进行离心过滤, 收集滤液, 用水将沉淀洗涤至中性, 甩干, 在红外线烘房中, 80℃ 下, 干燥 12 h, 粉碎得亮黄色晶体粉末, 熔点 200℃, 纯度 98.3% (HPLC), 收率 90%。

#### 制法二<sup>[2]</sup>



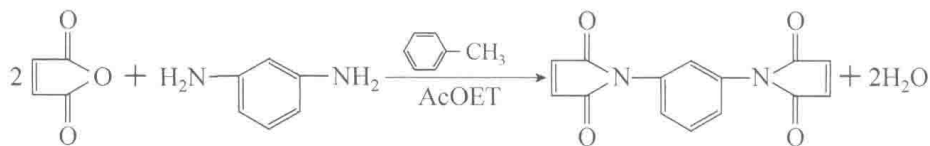
将 20.1 g 顺丁烯二酸酐和 200 mL 溶剂加入 500 mL 三口烧瓶中, 搅拌溶解, 然后滴加 10.8 g 间苯二胺[顺酐: 间苯二胺=2.05:1.0(物质的量比)]和 100 mL 溶剂的溶液, 控制滴加时间 0.5~1.0 h, 室温搅拌熟化 1.0 h, 形成浆状物。在带有分水器的 500 mL 三口瓶中加入催化剂(用量 1%)、阻聚剂, 于回流温度下脱水, 一定时间后浆状物变为棕红色透明溶液, 继续反应 0.5 h, 降温沉淀出 PDM 针状结晶, 过滤, 分离, 水洗, 烘干。纯度 99.5%, 熔点 198~200℃, 收率 98.2%。

#### 制法三<sup>[3]</sup>

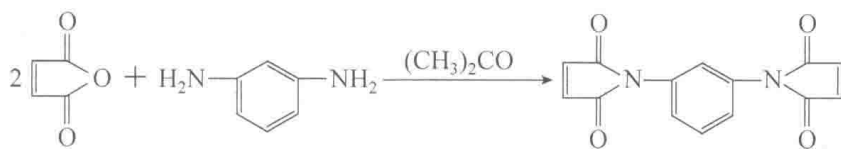


将 30 g 间苯二胺加入到容量为 500 mL、带搅拌、温度计的三口烧瓶中, 加入丙酮搅拌使间苯二胺完全溶解, 滴加 50 g 顺丁烯二酸酐, 控温滴加完毕后, 在 50℃ 保温 2 h, 然后加入 80 g 乙酐, 保温 3 h 后反应完成, 再蒸发回收丙酮, 最后, 离心洗涤得产物, 干燥得成品 56 g, 收率 91.5%, 黄色粉末, 熔点 >196℃, 水分 <0.5%, 灰分 <0.2%, 酸值 ≤0.3%。

#### 制法四<sup>[4]</sup>



在反应瓶中, 加入 10 mmol 间苯二胺、20 mL 甲苯, 在磁力搅拌器上搅拌, 待温度升至 60℃ 后, 逐渐滴加溶有 21 mmol 顺酐的 5 mL 乙酸乙酯溶液, 滴加完毕后, 加热回流, 反应 5 h, 有黄色固体生成, 冷却, 抽滤, 干燥, 得 PDM, 纯度 97%, 熔点 202~204℃, 产率 93%。

制法五<sup>[5]</sup>

在一带搅拌的三口烧瓶内,加入顺酐 2.0 mol,在常温搅拌条件下,30 min 内逐步滴加间苯二胺 1.0 mol(反应以无水丙酮为催化剂),滴加完毕后继续搅拌 1.5 h,静置冷却析出目标产物,抽滤,滤饼用无水丙酮洗涤,空气干燥。

用途:本品可作为天然橡胶和合成橡胶的硫化剂,特别适合于用作氯磺化聚乙烯的硫化改性剂,以改进其电性能。本品还可用作聚合物过氧化物硫化时的助交联剂、防焦剂和增黏剂。

贮存:贮存于阴凉干燥库房内,复合袋 20 kg/袋。

## 二、己二胺

化学名称:1,6-己二胺(六次甲基二胺)

CAS: 124-09-4

英文名称:1,6-Hexanediamine

分子式:  $C_6H_{16}N_2$

相对分子质量: 116.2

结构式:



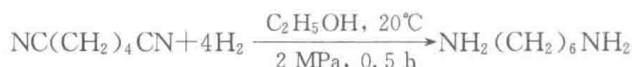
理化性质:白色片状结晶,有氨味,不燃,易溶于水,溶于乙醇、乙醚,在空气中易吸收水分和二氧化碳,熔点  $42^{\circ}\text{C}$ ,沸点  $205^{\circ}\text{C}$ ,相对密度 0.93,闪点  $81^{\circ}\text{C}$ 。

本品毒性较大,吸入高浓度己二胺可引起剧烈头痛,皮肤接触高浓度己二胺,可导致干性和湿性坏死,溅入眼内引起眼睑红肿,结膜充血,甚至失明,空气中最高允许浓度  $1\text{ mg/m}^3$ 。

质量指标:

| 项 目                     | 指 标          |
|-------------------------|--------------|
| 外观                      | 无色片状结晶       |
| 含量/%                    | $\geq 99.80$ |
| 水分/%                    | $\leq 0.2$   |
| 凝固点/ $^{\circ}\text{C}$ | $\leq 39.5$  |

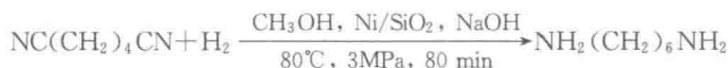
### 制法一<sup>[6]</sup>



催化剂制备:49 g 镍、49 g 铝、1 g 铁、1 g 钼加入石英管中,将其在高频炉中加热至 1 300℃ 以上熔融,使其合金化,然后用惰性气体将合金液体从该石英管下的喷嘴处喷到一转速为 800 r/min 的铜辊上,铜辊中通冷却水,合金液经快速冷却并沿铜辊切线甩出,形成鳞片状条带,条带研磨至直径为 70 μm 以下,得到母合金。母合金在氩气环境中进行热处理,热处理温度为 600℃,恒温时间为 3 h。经热处理的母合金缓慢加入盛有 1 000 g 20% NaOH 水溶液的三口瓶中,90℃ 恒温搅拌 1 h。去除液体,用 80℃ 蒸馏水洗涤至 pH 为 7,即得催化剂  $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Al}_{17.2}$ ,将其保存在水中备用。

氢气与己二腈乙醇溶液的体积比为 50 : 150,温度 50~90℃,压力 0.3~3.0 MPa,反应可以在间歇釜式反应器中进行,也可以在磁稳定床反应器中进行。收率 100%。

### 制法二<sup>[7]</sup>



$\text{Ni}_{\text{DR}}/\text{SiO}_2$  制备:

$\text{SiO}_2$  在  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (98%) 水溶液中浸泡,超声波处理 2 h, 80℃ 干燥 12 h,然后在 450℃ 氢气流中还原反应 8 h。

$\text{Ni}_{\text{CR}}/\text{SiO}_2$  浸泡后干燥的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ ,在 450℃ 焙烧 4 h,氢气流中还原。在具有温度计、搅拌器的不锈钢压力釜中加入 5 g 己二腈、80 mL 甲醇、5 g 催化剂及 0.18 g NaOH (>96%),通入氢气,氢化条件:80℃, 3 MPa, 500 r/min,中控 GC 检测,转化率 86%。

### 制法三<sup>[8]</sup>

玉米、土豆衍生物淀粉为前体的生物合成工艺:



用途:本品可作为氟橡胶、丙烯酸酯橡胶和氯化聚乙烯用硫化剂,也用于合成尼龙 66、610 树脂、聚氨酯树脂、离子交换树脂,还可用于制备交联剂、黏合剂、航空涂料、环氧树脂固化剂,也可用作造纸工业的稳定剂、漂白剂等。

贮存:本品易潮解,应装入密封的铁桶内,每桶 200 kg,贮存于阴凉通风库房内,避光、避热。