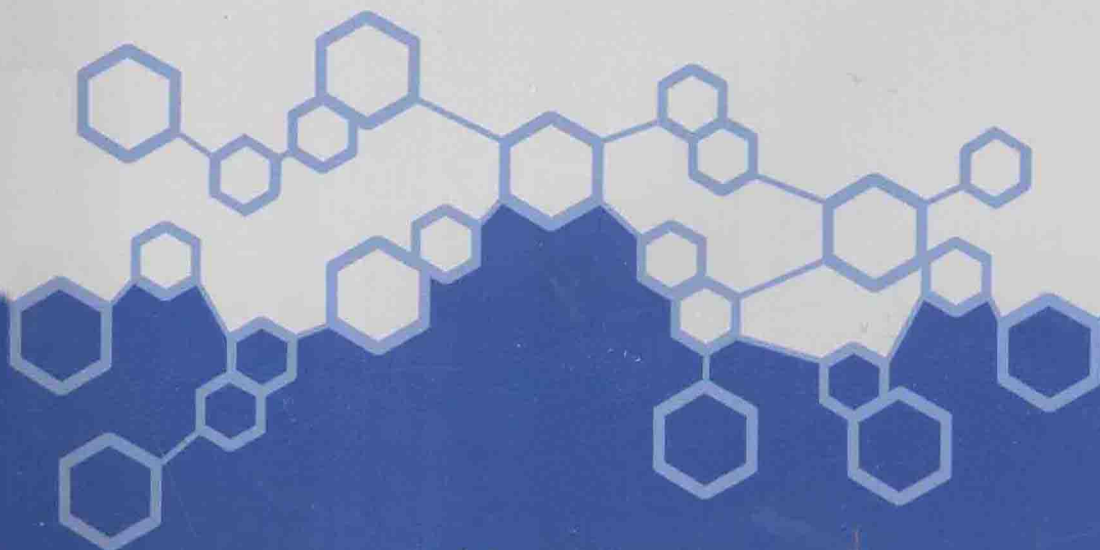


原创学术论著丛书



橡胶助剂制备 新工艺

须 辑 张智亮 编著
王振香 审阅



中国石化出版社

橡胶助剂制备新工艺

须 辑 张智亮 编著
王振香 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/须辑,张智亮编著. —上海:华东理工大学出版社,2014.8

(原创学术论著丛书)

ISBN 978-7-5628-3939-2

I. ①橡… II. ①须… ②张… 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(2014)第 127279 号

橡胶助剂制备新工艺

编 著 / 须 辑 张智亮

审 阅 / 王振香

责任编辑 / 赵子艳

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 赵 军

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(营销部)

(021)64252253(编辑室)

传 真: (021)64252707

网 址: press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 710mm×1000mm 1/16

印 张 / 17.25

字 数 / 348 千字

版 次 / 2014 年 8 月第 1 版

印 次 / 2014 年 8 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3939-2

定 价 / 58.00 元

联系我们: 电子邮箱 press@ecust.edu.cn

官方微博 e.weibo.com/ecustpress

淘宝官网 <http://shop61951206.taobao.com>



序 言

橡胶分为天然橡胶与合成橡胶两种。天然橡胶,作为一种大自然恩赐于人类既普通又特殊的天然物质,被人们广泛利用。说橡胶普通,是因为每个人的日常生活都离不开它;而说它特殊,则是因为在当今所有的轻重工业、农林牧业等诸多领域中,甚至在高端的航天工业中也少不了它的影子。更有甚者,曾经在烽火连天的战争时期,由于其特殊性,橡胶一度被列为战略物资,而被国家政府所严格掌控。

但如同水泥离开水即为尘土、废物一样,橡胶的初级形态——树胶——要成为被人类所利用所喜爱的橡胶制品,也离不开一种神奇物质的帮助,这种具有“点石成金”功能的神物——橡胶助剂——是橡胶制品最重要的组成部分,可以说没有橡胶助剂就没有现代橡胶工业。近几年来,我国橡胶助剂产业得到了飞速发展,不仅扭转了曾经长期依赖进口的局面,且已大量出口,据统计 2010 年全国橡胶助剂总产量已达到 70 万吨,总产值 150 亿元以上。但与国外比还是有着较大差距的,表现在:工艺落后,产品纯度低,污染严重,品种少,环保型产品更少,这些弱点已经严重制约它的发展。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须辑是教授级高级工程师,他曾经长期从事研究开发橡胶助剂,虽已退休多年,仍致力于化工中间体研发,取得丰硕成果,因而荣获 2006 年度中国老科技工作者协会(北京)授予的“突出贡献”奖荣誉称号。须辑同志深感橡胶助剂现状亟待改变,故他和正在橡胶助剂高科技企业工作的张智亮工程师合作编写了此书。为此,作者花了大量精力,对本书所列每种产品的制备工艺的历史演变、发展过程,都进行了精心研究和分析选择。华东理工大学张秋华副教授也提供了大量很有价值的参考资料。本书有三个特点:

(1) 除对所列每种产品的理化性质、质量标准、用途、储存仅做一般叙述



外,均列入 CAS 号(美国化学文摘服务社为化学物质制订的登记号)。

(2) 侧重介绍每种产品的各种制备方法,可操作性较强。

(3) 重点介绍每种产品的最新制备工艺和国内尚未开发或正在开发的环保型新品种。

本书可为我国从事橡胶助剂企业的有关领导和科技工作者在决策、研发和生产管理中提供参考。

笔者深信此书的出版,将对我国橡胶助剂工业的提高、发展、创新和赶超国际先进水平做出贡献。

上海市退(离)休高级专家协会第一副会长

刘援元

2013 年 10 月

前 言

长期以来我们在从事橡胶助剂的研发过程中,深切感受到了了解橡胶助剂的各种合成方法的必要性,特别是了解国际上最新的合成方法,以开拓研发创新思路。为此笔者编写了此书,以期为我国橡胶助剂的发展尽绵薄之力。

橡胶助剂是化工领域的重要组成部分,本书分为上、下两篇,上篇是橡胶硫化促进剂,收录了 68 个品种;下篇是橡胶防老剂部分,收录了 57 个品种,合计 125 个品种,其中有少量国内尚未开发或正在开发的品种。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、质量标准、用途、储存等做一般性介绍外,重点增加了每个品种的 CAS 号,这极大地方便了读者查阅各种外文文献,并对每个品种的各种制备方法做了较为详细的叙述,特别是最新制备工艺。这可以让读者了解该品种制备工艺的演变过程及目前的国际先进水平,以利于启发创新思路。另外,本书每章最后列出了与每个品种制备方法相关的参考文献,以便读者查阅。

本书请原上海市副市长刘振元研究员写了序言,他一直对橡胶助剂产业的发展给予了关注与支持,在此特别致谢。本书中制备工艺的大部分参考文献由华东理工大学张秋华副教授提供,上海图书馆参考馆员祝淳翔也提供了不少有价值的参考资料。河南鹤壁联昊化工股份有限公司的总工程师、高级工程师王振香在百忙之中审阅全文,并提出了许多宝贵意见;该公司的企业技术中心负责人李红良承担了化学结构式、反应式的绘制工作;技术人员焦俊聪协助文字录入。东方有线网络有限公司的技术员李聪负责参考文献的录入,华东理工大学出版社为使本书最后能呈献在读者面前倾注了大量的心血,在此一并表示衷心的感谢。

由于笔者的水平有限,不足之处在所难免,请专家及其他读者多加指正。

编者

2013 年 10 月

内 容 提 要

本书分为上、下两篇,上篇是橡胶硫化促进剂,下篇是橡胶防老剂。上篇共八章,收录了 68 个品种,下篇共四章,收录了 57 个品种。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、质量标准以及用途、储存做了一般介绍外,重点增加了每个品种的 CAS 号,特别是对每个品种的制备方法,尤其是最新制备工艺做了较为详细的叙述。

本书可供从事橡胶助剂或相关领域研究的科研人员、相关专业的大学生参考。

目 录

上篇 橡胶硫化促进剂

第一章 二硫代氨基甲酸盐	3
一、促进剂 S	3
二、促进剂 SDC(SED、DTC、SDEC)	4
三、促进剂 TP	6
四、促进剂 PZ(ZPMC)	7
五、促进剂 ZDC(EZ)	9
六、促进剂 BZ	10
七、促进剂 ZPD	11
八、促进剂 PX(ZEPC)	12
九、促进剂 ElaDTC	14
十、促进剂 ZBFC	15
十一、促进剂 CDMC(CDD)	17
十二、促进剂 CED	19
十三、促进剂 TE-G	20
第二章 黄原酸盐	24
一、促进剂 SIP	24
二、促进剂 ZIP	25
三、促进剂 ZBX	26
四、促进剂 DIP	28
五、促进剂 CPB	29
六、促进剂 ZEX	31
七、促进剂 KBX	32



第三章 秋兰姆	35
一、促进剂 TMTM	35
二、促进剂 TMTD	37
三、促进剂 TETD	39
四、促进剂 TBTD	42
五、促进剂 TBTS	44
六、促进剂 TiBTM	45
七、促进剂 TiBTD	47
八、促进剂 DDTs	48
九、促进剂 PTD	50
十、促进剂 PMTM(CPTM)	52
十一、促进剂 TRA(DPTT、CPTD)	53
十二、促进剂 DPTH(CPTP ₆)	56
十三、促进剂 TB ₂ TD	58
第四章 噻唑类	62
一、促进剂 M(MBT)	62
二、促进剂 DM(MBTS)	66
三、促进剂 MZ(ZMBT)	69
四、促进剂 MDB	71
五、促进剂 M-Cu	72
六、促进剂 HM(CMBT)	74
七、促进剂 64#	75
八、促进剂 DBM (DNBT、DPBT)	77
九、促进剂 DMMBT	79
十、促进剂 EI-Sixty	81
第五章 次磺酰胺类	84
一、促进剂 CZ(CBS)	84
二、促进剂 DZ(DCBS)	87
三、促进剂 NS(TBBS)	90
四、促进剂 NOBS	93

五、促进剂 DIBS	95
六、促进剂 OTOS	97
七、促进剂 AZ	99
八、促进剂 TBSI	100
第六章 胍类	106
一、促进剂 D(DPG)	106
二、促进剂 DOTG	108
三、促进剂 TPG	111
第七章 硫脲类	114
一、促进剂 CA(DPTU)	114
二、促进剂 DOTU	117
三、促进剂 DETU(DEU)	119
四、促进剂 DBTU(DBU)	121
五、促进剂 NA-22(ETU、EA)	123
六、促进剂 TMU	125
七、促进剂 NA-101	126
八、促进剂 Thiate B	127
九、促进剂 LuR	128
第八章 醛氨(胺)类	132
一、促进剂 H(乌洛托品、六胺、海克沙)	132
二、促进剂 808	134
三、促进剂 AA(AC)	135
四、促进剂 A-20	136
五、促进剂 40(DB)	137

下篇 橡胶防老剂

第九章 胺类	143
一、防老剂 PAN(A、PA)	143
二、防老剂 D(PBN)	144



三、防老剂 4010	147
四、防老剂 4010NA(IPPd)	148
五、防老剂 4020(6PPD、DBPPD)	150
六、防老剂 4030(7PPD、DMPPD)	154
七、防老剂 4040	156
八、防老剂 4050	157
九、防老剂 3100(DTPP)	159
十、防老剂 RD(TMq)	161
十一、防老剂 AH	163
十二、防老剂 AP	165
十三、防老剂 AW	167
十四、防老剂 BLE	170
十五、防老剂 288	172
十六、防老剂 H(DPPD)	173
十七、防老剂 DNP	175
十八、防老剂 688	177
十九、防老剂 Ky-405	179
二十、防老剂 DFC-34	181
二十一、防老剂 CMA	182
二十二、防老剂 DDM	185
二十三、防老剂 DOPP(uop88)	186
二十四、防老剂 Vulcaflex(Difenam)	187
二十五、防老剂 DBPD	189
二十六、防老剂 DED	191
二十七、防老剂 DPD	192
二十八、防老剂 TPPD	193
二十九、防老剂 ODA	195
三十、防老剂 DTD	197
三十一、防老剂 CEA	198
三十二、防老剂 NAPM	200

第十章 酚类	207
一、防老剂 DOD	207
二、防老剂 SP	209
三、防老剂 264(BHT)	210
四、防老剂 2246	213
五、防老剂 2246-S	216
六、抗氧剂 736	218
七、抗氧剂 330	220
八、抗氧剂 246	225
九、抗氧剂 300	227
十、抗氧剂 1076	229
十一、防老剂 DBH	233
十二、防老剂 MBH	234
十三、抗氧剂 4426	236
十四、抗氧剂甲叉 4426-S	238
十五、抗氧剂 CA	239
十六、抗氧剂 DBEP	241
 第十一章 亚磷酸酯类	246
一、防老剂 TNP	246
二、抗氧剂 ODP	247
 第十二章 含硫有机化合物	250
一、防老剂 MB	250
二、防老剂 MMB	252
三、防老剂 MBZ	254
四、防老剂 NBC	255
五、防老剂 NDiBC	257
六、抗氧剂 DSTP	258
七、抗氧剂 DLTP	259

上篇

橡胶硫化促进剂

概 述

促进剂在橡胶硫化中起着非常重要的作用。从 20 世纪初研制成功有机促进剂至今已有 100 多年的历史。有机促进剂由于效能高,硫化特性好,硫化胶物理机械性能与老化性能优良,故得到迅速发展。目前,已商品化的竟有 100 多种,常用的也有 50~60 种。按化学结构可将其分为:二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸盐类、秋兰姆类、噻唑类、次磺酰胺类、醛胺类、胍类、硫脲类等。

现按其化学结构,分别介绍它们的制备工艺。

第一章 二硫代氨基甲酸盐

一、促进剂 S

化学名称:二甲基二硫代氨基甲酸钠

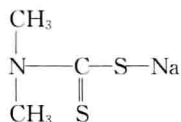
CAS:128-04-1

英文名称:Sodium-N-dimethyl-dithiocarbamate

分子式: $C_3H_6NS_2Na$

相对分子质量:143.21

结构式:

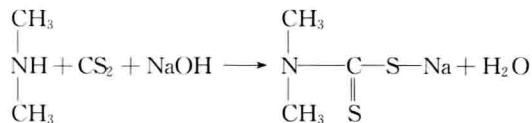


理化性质:琥珀色至浅绿色或白色鳞片状结晶,或淡黄色至橘黄色液体。相对密度 1.17~1.20。无臭无味,加热后易分解。溶于水和乙醇,不溶于苯、丙酮、氯仿、汽油。熔点大于 100℃。

质量标准:

项 目	指 标	
纯度/(%)	20~21(液体)	>90(固体)
还原力	≥ 6.5	
碱度(以 NaOH 的质量分数计)/(%)	0.02~0.25	
含氮质量分数/(%)	2.0~2.1	
pH	9.9~11.1	
Cu 和 Mn/($\times 10^{-6}$)	≤ 5	

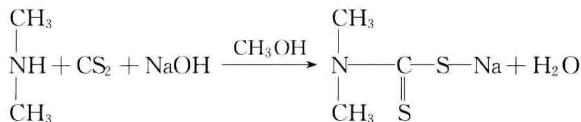
制法一 反应式:





往一只装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗和夹套冷却的 2 L 四口烧瓶内,加入 700 mL 冰水,再加 30%^① NaOH 328 g,开始搅拌,加 40%二甲胺 277.5 g,将 98% CS₂ 200 g 于 5℃ 下缓慢滴入,反应温度控制在 30℃ 以下,滴加完毕后,再搅拌 3 h,当 pH 为 8.2~8.8 时即为反应终点。静置数小时,上层清液即为液体产品。可通过抽滤得澄清液,将其在 50℃ 以下减压浓缩至晶体析出,静置一昼夜,抽滤得绿色或灰白色晶体。

制法二 反应式:



往一烧瓶内加入二甲胺 1(mol)、NaOH(1 mol)、CH₃OH(4 mol)(作为一种助溶剂),将温度控制在 0℃,搅拌 20 min 后,然后缓慢加入 CS₂(1.2~2.4 mol),在室温条件下搅拌,通过 TLC 检测其反应终点。在室温、真空条件下回收溶剂,将其剩余物溶于甲醇中,通过硅胶抽滤,将其滤液在低于 20℃ 条件下真空浓缩至结晶析出,静置,待晶体析出完全后将其抽干即得产品。

用途:本品为超速硫化促进剂,适用于天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶的胶乳,亦是丁苯橡胶聚合用的终止剂和促进剂 TMTD 的中间体。

储存:液体用塑料桶包装。固体用内衬聚乙烯塑料薄膜的编织袋、纸塑复合袋或牛皮纸袋包装,每袋 25 kg。储存于阴凉、干燥、通风良好的库房内,避免阳光直射。

二、促进剂 SDC(SED、DTC、SDEC)

化学名称:二乙基二硫代氨基甲酸钠

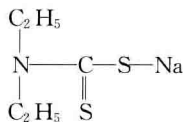
CAS:148-18-5 20624-25-3(三水物)

英文名称:Sodium diethyl dithiocarbamate

分子式:C₅H₁₀NS₂Na

相对分子质量:171.26

结构式:



^① 本书中的百分数未加特殊说明的,均指质量分数。

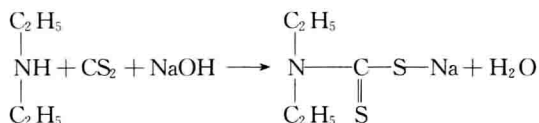


理化性质:白色或淡黄色结晶粉末。从丙酮中得到薄而无规则的片状三水合物结晶,或为淡橙黄色透明液体。无味、无臭、无毒。相对密度 1.30~1.36,熔点 94~98.5℃,极易溶于水,溶于乙醇、甲醇、丙酮,微溶于氯仿、汽油,不溶于苯、醚。水溶液呈碱性,并缓慢分解。

质量标准:ACS 级(美国)化学会规定

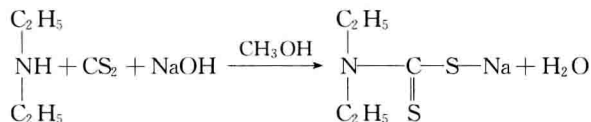
项 目	指 标
含量(以 $(C_2H_5)_2NCS_2Na \cdot 3H_2O$ 的质量分数计)/(%)	≥ 99
溶解性试验	合格
硫酸盐(以 Na_2SO_4 的质量分数计)/(%)	30.5~32.5
对铜的灵敏度	合格

制法一 反应式:



往一只装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗和夹套冷却的 2 L 四口烧瓶内,加入 700 mL 冰水、30% NaOH 328 g,开始搅拌,加 98% 二乙胺 182.5 g,在小于 5℃ 下缓慢滴入 98% CS_2 200 g,反应温度控制在 30℃ 以下,滴加完毕后,再搅拌 3 h,当 pH 为 8.2~9.0 时即为反应终点。静置数小时,上层清液即为液体产品,或通过抽滤得澄清液,将其在 50℃ 以下减压浓缩至结晶析出,静置一昼夜,抽干得白色结晶。

制法二 反应式:



往一烧瓶内加入二乙胺(1 mol)、NaOH(1 mol)、 CH_3OH (4 mol)(作为一种助溶剂),在 0℃ 下,搅拌 20 min 后,缓慢加入 CS_2 (1.2~2.4 mol),在室温条件下搅拌,通过 TLC 检测其反应终点。在室温、真空条件下回收溶剂,将其剩余物溶于甲醇中,通过硅胶抽滤,将其滤液在低于 20℃ 条件下真空浓缩至结晶析出,静置,待晶体析出完全后,将其抽干即得产品。

用途:本品为超速硫化促进剂,适用于天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶的胶乳,也是重要的铜试剂。