

促进剂DM的环保合成工艺

洪学斌

(天津大学 仁爱学院, 天津 301636)

摘要:研究促进剂DM的环保合成工艺。结果表明:以促进剂M为原料,以可循环使用的乙醇为溶剂、以双氧水为氧化剂,采用一步法制取促进剂DM时,在反应温度为60℃、加料时间为60 min、氧化剂过量为5%、反应时间为90 min的最佳工艺条件下,制得的促进剂DM初熔点可达到180℃,且熔程短;在反应体系中添加硫酸铜等助剂可以解决产品堆密度小的问题。

关键词:促进剂DM;促进剂M;合成工艺;环保;双氧水;堆密度

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)04-15-04

硫化体系采用促进剂DM(2,2'-二硫代二苯并噻唑)的胶料具有硫化速度快、硫化曲线平坦、硫化胶物理性能优良等特点,促进剂DM主要用于轮胎、胶管、电线和电缆等工业橡胶制品胶料^[1-2]。近几年DM也应用于医药领域,用作头孢类抗菌素药物前驱体苯并噻唑活性酯的主要合成原料。但是促进剂DM生产过程中的废水污染问题严重制约了其生产规模的扩大。

现有促进剂DM合成工艺使用氧化剂(氯气、次氯酸盐和亚硝酸盐)和大量酸和碱,导致其生产废水的无机盐质量分数和化学需氧量(COD)高。要从根本上解决废水污染问题,必须研发无水、使用环保氧化剂的促进剂DM合成工艺。杨晓玲^[3]研发了以氨水为溶剂、以双氧水为氧化剂的促进剂DM合成工艺,该工艺溶剂氨水可以循环使用,废水量大大减小,但是产品熔点较低,仅为165.3~168.7℃。陈先良等^[4]研究在含有丙酮的水中以双氧水为氧化剂合成DM的工艺,产品收率达到90.96%,产品熔点达到180~181℃,但是由于合成过程中仍然使用大量酸和碱,生产废水污染问题无法得到解决。另外,目前以双氧水为氧化剂的促进剂DM合成工艺都存在产品堆密度小的缺点。而产品堆密度小给产品分离、干燥、包装和运输等后处理工序造成困难,这也是促进剂DM环保合成工艺研发必须要解决的问题。

本工作研究以促进剂M为原料、以可循环使用的乙醇为溶剂、以双氧水为氧化剂的新型促进剂DM环保合成工艺,同时在反应中加入助剂以增大产品堆密度,从而解决促进剂DM生产废水污染问题和产品后处理问题。

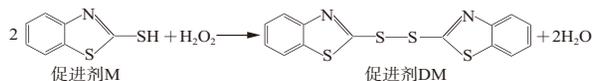
1 实验

1.1 原材料

促进剂M,工业品;双氧水(质量分数为0.08)、硫酸、氯化镍、硫酸铜、硫酸钴,分析纯;无水乙醇。

1.2 反应机理

促进剂DM的合成反应式如下:



促进剂DM合成反应属于自由基反应,如果氧化过程得不到有效控制,反应不能进行完全,就会导致产品纯度不达标、熔点低、影响其应用性能。

1.3 试验步骤

将促进剂M和无水乙醇(质量比为1:2)加入到反应器中搅拌、升温,待促进剂M完全溶解后,滴加双氧水(与促进剂M的质量比为5:4)和硫酸的混合溶液,反应一段时间,过滤,醇洗,干燥,得到促进剂DM产品。反应母液为乙醇,可不经任何处理返回反应器重复使用。

1.4 性能测试

产品熔点采用RY-1G型熔点仪测定,纯度采用液相色谱法测定,堆密度按照GB/T 6286—1986

作者简介:洪学斌(1980—),男,河北沧州人,天津大学仁爱学院讲师,博士,主要从事橡胶助剂的研发和应用研究工作(邮箱地址hong_xuebin@126.com)。

《分子筛堆积密度测定方法》测定。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

为了得到最佳反应条件,本工作进行了 $L_9(3^4)$ 正交试验。试验因子 A 为反应温度($^{\circ}\text{C}$), B 为加料时间(min), C 为反应时间(min), D 为氧化剂过量(%)。正交试验因子与水平如表1所示,正交试验结果如表2所示。从表2可以看出:影响初熔点和熔程的因子主次顺序为:反应温度、加料时间、氧化剂过量、反应时间。

表1 正交试验因子与水平

水平	因子			
	A	B	C	D
1	55	20	90	0
2	60	40	120	5
3	65	60	180	10

表2 正交试验结果

试验号	因子				初熔点/ $^{\circ}\text{C}$	熔程/ $^{\circ}\text{C}$	综合 得分 ¹⁾
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	177.3	1.2	533.1
2	1	2	2	2	176.6	1.0	530.8
3	1	3	3	3	178.9	1.5	538.2
4	2	1	2	3	179.3	1.2	539.1
5	2	2	3	1	178.2	1.6	536.2
6	2	3	1	2	180.2	0.8	541.4
7	3	1	3	2	177.9	1.4	535.1
8	3	2	1	3	178.1	1.3	535.6
9	3	3	2	1	178.5	1.7	537.2
K_1	534.0	535.8	536.7	535.5			
K_2	538.9	534.2	535.7	535.8			
K_3	536.0	538.9	535.6	537.6			
极差(R)	4.9	4.7	1.1	2.1			

注:1)综合得分=3×初熔点+1×熔程。

2.2 试验因子对促进剂DM初熔点及熔程的影响

在正交试验优化反应条件基础上,进一步研究各试验因子对促进剂DM初熔点及熔程的影响。

2.2.1 反应温度

在加料时间为60 min、反应时间为90 min、氧化剂过量5%的条件下,反应温度对促进剂DM初熔点和熔程的影响如图1和2所示。从图1和2可以看出:随着反应温度升高,促进剂DM初熔点先升高后降低,反应温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 时初熔点升至最高;熔程先缩短后延长。原因是反应温度升高可以促

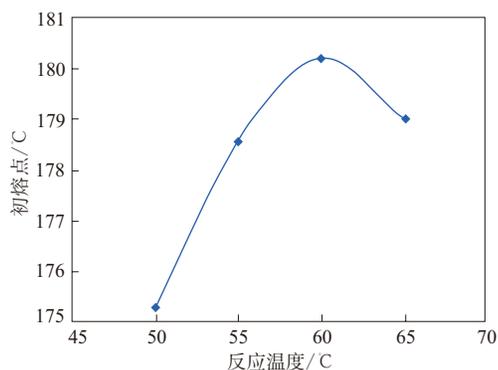


图1 反应温度对促进剂DM初熔点的影响

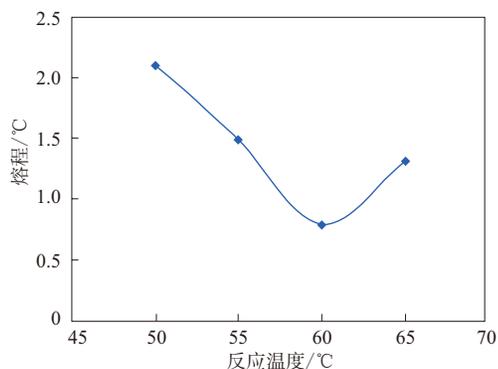


图2 反应温度对促进剂DM熔程的影响

进反应进行,但是如果反应温度过高,可能会加速氧化剂分解,导致反应动力不足,使产品纯度及初熔点降低。因此,反应温度宜为60 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.2 加料时间

在反应温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为90 min、氧化剂过量5%的条件下,加料时间对促进剂DM初熔点和熔程的影响如图3和4所示。从图3和4可以看出:随着加料时间延长,促进剂DM初熔点先升高后降低,加料时间为60 min时升至最高;熔程先缩短后延长。原因是加料时间过短,反应体系中局

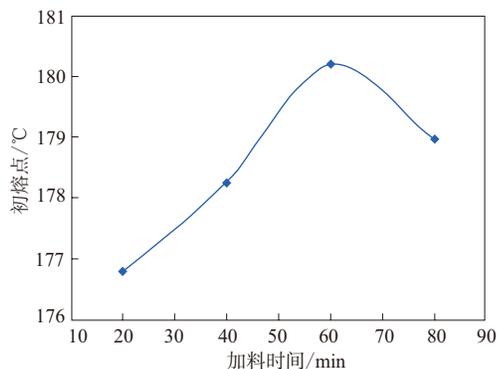


图3 加料时间对促进剂DM初熔点的影响

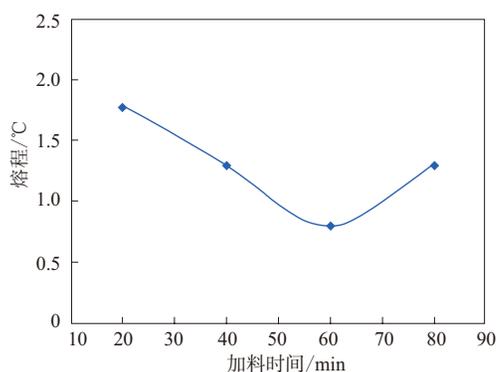


图4 加料时间对促进剂DM熔程的影响

部氧化剂过量,不但会加快氧化剂分解,而且会造成局部产品过氧化,使产品纯度及初熔点降低;加料时间过长,氧化剂边滴加边分解,导致反应动力不足,也使产品纯度及初熔点降低。因此,加料时间宜为60 min。

2.2.3 氧化剂过量

在反应温度为60 °C、加料时间为60 min、反应时间为90 min的条件下,氧化剂过量对促进剂DM初熔点和熔程的影响如图5和6所示。从图5和6可以看出:随着氧化剂过量程度增大,促进剂DM初

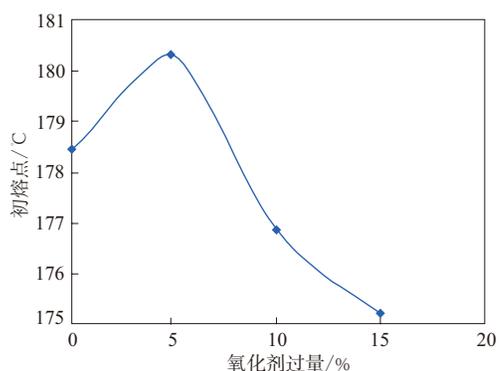


图5 氧化剂过量对促进剂DM初熔点的影响

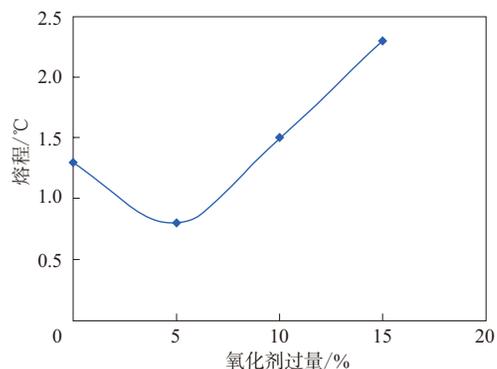


图6 氧化剂过量对促进剂DM熔程的影响

熔点先升高后降低,氧化剂过量5%时升至最高;熔程先缩短后延长。原因是氧化剂过量较小时,由于氧化剂双氧水在滴加及反应过程中部分分解,导致参加反应的氧化剂量不足,致使反应不完全,产品纯度和初熔点降低;氧化剂过量较大时,产品过氧化,产品纯度和初熔点降低。因此,氧化剂过量宜为5%。

2.2.4 反应时间

在反应温度为60 °C、加料时间为60 min、氧化剂过量5%的条件下,反应时间对促进剂DM初熔点及熔程的影响如图7和8所示。从图7和8可以看出:随着反应时间延长,产品初熔点先升高后降低,在反应时间为90 min时升至最高;熔程先缩短后延长。原因是反应时间过短,反应进行不充分,产品纯度和初熔点降低;反应时间过长,副反应的发生会增加,副产品增多,产品纯度和初熔点降低。因此,反应时间宜为90 min。

2.3 添加助剂以增大促进剂DM堆密度

为克服以双氧水为氧化剂合成的促进剂DM堆密度较小的问题,在反应体系中添加助剂以增

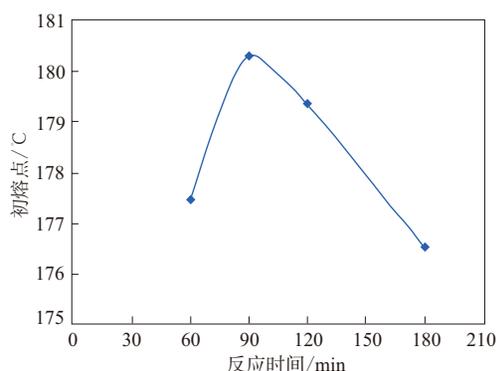


图7 反应时间对促进剂DM初熔点的影响

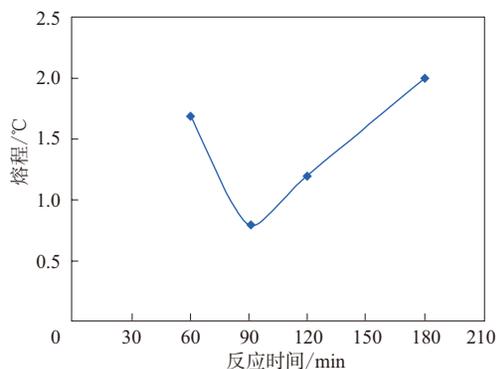


图8 反应时间对促进剂DM熔程的影响

大产品堆密度。在反应体系中分别添加氯化镍、硫酸铜和硫酸钴(占促进剂M的质量分数为0.003),产品堆密度见表3。从表3可以看出,在反应体系中添加助剂后促进剂DM的堆密度明显增大,添加硫酸铜的效果尤其明显。这可能是因为加入助剂为体系提供了一部分晶核,使得促进剂DM更容易生长,产品堆密度增大。

表3 助剂对促进剂DM堆密度的影响

助 剂	堆密度/(g·mL ⁻¹)	助 剂	堆密度/(g·mL ⁻¹)
无	0.09	硫酸铜	0.34
氯化镍	0.21	硫酸钴	0.27

3 结论

(1)采用环保氧化剂双氧水对溶解于乙醇体系中的促进剂M进行氧化,合成促进剂DM,产品质量可靠,且溶剂可循环利用,真正实现无水印

艺,对环境不会造成污染。

(2)促进剂DM最佳合成工艺条件为:反应温度 60 °C,加料时间 60 min,氧化剂过量 5%,反应时间 90 min。产品初熔点达到180 °C,熔程较短。

(3)在反应体系中添加助剂可以显著提高产品堆密度,解决产品分离、干燥、包装等后处理问题。

参考文献:

- [1] 宋玉叶,黎振球,肖海煊,等. 2,2'-二硫代二苯并噻唑的合成进展[J]. 精细石油化工进展,2007,8(11):51-54.
- [2] 叶芳尘,吴祥彪. 橡胶硫化促进剂DM生产新工艺[J]. 温州师范学院学报:自然科学版,1997(3):51-53.
- [3] 杨晓玲. 二硫化二苯并噻唑的催化合成[J]. 应用化工,2011,40(1):88-90.
- [4] 陈先良,王欣,吴晓静,等. 二硫基二苯并噻唑的环保合成[J]. 安庆师范学院学报,2007,13(2):64-65.

收稿日期:2015-10-16

Environmentally Friendly Synthesis Process of Accelerator DM

HONG Xuebin

(Ren'ai College of Tianjin University, Tianjin 301636, China)

Abstract: The environmentally friendly synthesis process of accelerator DM was investigated in this study. The results showed that, with accelerator M as raw material, recyclable ethanol as solvent and hydrogen peroxide as oxidant, the optimized synthesis parameters of one-step preparation of accelerator DM were as follows: 5% excess oxidant was added, the total feeding time was 60 min, and the reaction was carried out at 60 °C for 90 minutes. The initial melting point of obtained DM was 180 °C and melting range was quite narrow. In addition, with additives such as copper sulfate the problem of low bulk density was solved.

Key words: accelerator DM; accelerator M; synthesis process; environmentally friendly; hydrogen peroxide; bulk density

印度对欧盟等的丁苯橡胶进行反倾销调查

中图分类号:TQ333.1;F742 文献标志码:D

印度反倾销和联合税收理事会(DGAD)日前对进口自欧盟、泰国和韩国的丁苯橡胶启动反倾销调查。此次反倾销调查涉及的丁苯橡胶为1500和1700系列两个通用品种,调查期为12个月,从2014年10月至2015年9月。

(本刊编辑部)

普利司通召回3.6万条货车轮胎

中图分类号:TQ336.1;F742 文献标志码:D

普利司通美洲公司召回3.6万条商品名为Firestone FS561、规格为255/70R22.5的商用货车轮胎。此次召回轮胎是2015年2月至2016年1月在美国和加拿大生产的。召回原因是这批轮胎在苛刻行驶条件下受到擦伤之后可能会引起胎面脱落。

(国 益)