

# 橡胶助剂新品种和新工艺的开发与应用

孙志祥<sup>1</sup>, 梁 诚<sup>2</sup>

(1. 江苏国恒安全评价咨询公司, 江苏 南京 210009; 2. 中石化南化公司, 江苏 南京 210048)

**摘要:**重点介绍近年来值得关注、研究和应用的橡胶助剂新品种和新工艺。指出我国橡胶助剂在新品种和清洁工艺的开发与应用方面虽然取得了一定突破, 但与世界先进的国家和地区相比仍存在诸多差距, 橡胶助剂企业还应注重开发节能环保新技术, 强化生产经营模式的创新, 应用与推广高新技术和信息技术, 加快橡胶助剂产业升级换代, 提高产业自主创新能力和强化国际竞争力, 使我国橡胶助剂产业做大做强。

**关键词:**橡胶助剂; 清洁工艺; 环保

**中图分类号:** TQ330.38    **文献标志码:** B    **文章编号:** 1006-8171(2014)11-0643-09

2013 年我国橡胶助剂工业继续保持稳定增长态势。中国橡胶工业协会统计数据显示, 2013 年我国橡胶助剂总产量约为 89 万 t, 同比增长 8.5% 左右。目前我国橡胶助剂产量已超过全球产量的 60%, 成为名副其实的橡胶助剂生产、应用和供应大国。“十一五”期间在国家、地方等科技支撑政策和市场消费要求的刺激与带动下, 我国橡胶助剂高效、绿色品种和清洁生产技术的开发与运用取得了一定突破。

近年来全球轮胎产业创新发展速度明显加快, 逐渐以发展新概念轮胎制造技术为理念, 以安全化、节能化、智能化的绿色生产为标志, 转换为高科技含量的现代化制造业。目前我国已成为世界轮胎制造中心, 我国轮胎耗胶量约占世界耗胶量的 30%, 预计到 2015 年将达到 35% 以上。因此, “十二五”期间是我国橡胶工业由世界大国发展成为世界强国的关键时期。

要实现世界橡胶强国的目标, 既为橡胶助剂发展提供了广阔市场, 同时也对发展绿色高性能橡胶助剂提出了更高要求。尽管我国橡胶助剂在新品种和清洁工艺的开发与应用方面取得了一定突破, 但仍存在诸多差距<sup>[1]</sup>: ①随着欧盟 REACH 法规和发达国家轮胎标签法等逐步实施, 许多橡胶助剂品种不符合这些法规的要求, 造成多起轮

胎多环芳烃含量超标事件; ②我国作为轮胎和橡胶助剂主要生产国, 目前国内新型橡胶助剂的研究和应用进展缓慢, 自行开发的所谓“新品”鱼龙混杂, 市场认可度不够, 随着全球轮胎制造中心的不断东移, 未来我国新型橡胶助剂的开发, 尤其是应用推广工作任重而道远; ③近年来取得一定突破的清洁工艺仍需要橡胶助剂行业加大投入, 以进一步提升、完善和推广, 部分产品生产工艺带来的环境污染问题还没有得到有效解决; ④国内主要产品盲目低水平重复建设严重, 导致目前以价格主导市场, 造成橡胶助剂行业经济效益大幅下滑, 亟待通过市场引导技术进步。

本文主要介绍部分橡胶助剂新品种和新工艺的开发与应用情况。

## 1 橡胶助剂新品种的开发与应用

### 1.1 防护体系

#### 1.1.1 防老剂 4030

防老剂 4030 的化学名称为 N, N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺, 暗红色液体, 是一种高效的抗臭氧型防护剂, 适用于天然橡胶(NR)和合成弹性体胶料, 尤其适用于无防护蜡的静态使用的胶料。

合成工艺: 对苯二胺与 5-甲基-2-己酮在催化剂作用下进行还原烃化反应制得, 反应温度为 190~200 ℃, 整个反应过程和反应条件基本与防老剂 4020 和 4010NA 相似, 主要分为氢气压缩、

**作者简介:** 孙志祥(1971—), 男, 江苏盐城人, 江苏国恒安全评价咨询公司工程师, 学士, 主要从事石油化工生产和安全管理工作。

原料进料、烃化加氢还原、精馏分离、溶剂回收等工序<sup>[2]</sup>。

国内虽然对该产品进行了一定的研究,但由于其合成技术难度较大,尤其是对苯二胺沸点比对氨基二苯胺低很多,与酮类缩合加氢,在一定温度和压力下容易挥发,反应进程很难控制等诸多因素,导致没有继续研究和实现产业化<sup>[3]</sup>。目前国内没有防老剂 4030 生产装置,因此其应用也较少,一般企业采用防老剂 668 取而代之。

### 1.1.2 防老剂 4050

防老剂 4050 的化学名称为 N-1,4-二甲基戊基-N'-苯基-对苯二胺,暗红色液体,是一种性能优异的适用于各种橡胶的抗臭氧型防护剂,一般与其他防老剂并用。例如与一些受阻酚类防老剂(如 2,6-二叔丁基对甲酚)并用能有效降低汽油中不饱和烯烃在高温下的聚合,与防老剂 4020 并用能有效降低多羟基化合物(多元醇及多元酚)在高温(150~220 °C)下的聚合,国外已有少数企业进行少量生产。其突出优点是液体,易于分散,代表性产品有德国拜耳公司的 Vulkanox 4050,美国尤尼罗伊尔公司的 Naugard I-3。

合成工艺:以对氨基二苯胺、氢气和 5-甲基-2-己酮(甲基异戊基酮)为原料,采用 Pt/C 催化剂,在 2~3 MPa,120~160 °C 下反应 2~3 h,反应结束后过滤催化剂,将过量的 5-甲基-2-己酮蒸出,釜液即为成品<sup>[2]</sup>。

防老剂 4050 主要用于轮胎、油品抗氧、合成橡胶稳定剂等领域。目前国内合成橡胶中普遍使用的防老剂,如宁阳飞达化工有限公司的 FAO-7 等产品,就是以防老剂 4050 为主要原料复配的品种,美国科聚亚公司和富莱克斯公司的产品中防老剂 4050/4020 并用比为 2:1,FAO-7 产品中防老剂 4050/4020 并用比为 1:2。防老剂 4050 的性能与防老剂 4020 相差不大,其抗臭氧能力较好,价格稍高,主要优点是液体,易于分散,应用前景良好。

### 1.1.3 防老剂 FR

防老剂 FR 是高质量的防老剂 RD 产品,最早是由日本住友化学公司开发并生产,其有效成分 2,3,4 聚体总质量分数超过 0.8,目前国内多家橡胶助剂企业开发并生产,如山东圣奥化工股

份有限公司、天津科迈化工有限公司等。

合成工艺:主要采用“二步法”反应,即以酸性物质为催化剂,使苯胺与丙酮缩合得到 RD 单体,再将分离的纯净单体进行适度聚合得到 FR 产品,因此采用“二步法”比较容易控制聚合度,产品质量较好<sup>[4]</sup>。目前国内山东圣奥化工股份有限公司和天津科迈化工有限公司在“二步法”基础上进行了一定的改进,即引入固体酸催化剂替代传统盐酸催化剂,减少“二步法”生产过程中的废水问题。

由于防老剂 FR 的价格比普通防老剂 RD 高,因此限制了其应用范围。目前主要是两家日资企业购买日本住友化学公司的产品,因此优势主要在一些日系轮胎的特殊配方中体现,未来市场还需要不断开拓。

### 1.1.4 防老剂 688

防老剂 688 的化学名称为 N-仲辛基-N'-苯基对苯二胺,暗棕色粘稠液体。它并不是一个新产品,作为小吨位橡胶防老剂品种国内已有生产。美国富莱克斯产品牌号为 OPPD,使用时一般添加固体填料,以降低其粘度,可以与白炭黑、碳酸钙等混合使用。该产品是 NR、合成橡胶通用型胺类防老剂,其抗臭氧效果等同于防老剂 4020 和 4010NA,抗氧化效果优于防老剂 RD。国内开发的防老剂 8PPD 就是防老剂 688 与防老剂 RD 的复配产品,在轮胎、电缆中的应用性能优于防老剂 RD。

合成工艺:以对氨基二苯胺、氢气和 2-辛酮为原料,采用 Pt/C 催化剂,在 2~3 MPa,160~180 °C 下反应 2~3 h,反应结束后过滤催化剂,将过量的 2-辛酮蒸出,釜液即为成品。

目前市场上主要是复配销售,单独销售较少,国内原料辛酮的供应充足,主要是防老剂 688 的市场认知度还需要进一步宣传和开拓。

### 1.1.5 防老剂 44PD

防老剂 44PD 的化学名称为 N,N'-二仲丁基对苯二胺。合成工艺:对苯二胺与甲基乙基酮在催化剂作用下进行还原烃化反应制得,反应温度为 180~190 °C。

该产品是一种通用型橡胶抗臭氧剂,可以用于发动机燃油的添加剂,防止汽油在贮存过程中

发生氧化而生成胶质沉淀。目前该添加剂在国内正处于应用启动阶段,随着我国汽车工业的快速发展,国内潜在市场约为  $2\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。目前国内已有企业进行生产,经济效益较为理想。

### 1.1.6 新型酚类防老剂

随着橡胶制品性能的不断提高,国内橡胶助剂对酚类防老剂的需求较为强劲。近年来酚类防老剂主要品种如 1010, 1076, 168 和 2246 等的产销形势非常不错,但是随着生产装置建设的增加,这些品种已呈现产能过剩的趋势,因此橡胶助剂企业应跟踪国际发展潮流,开发一些新型酚类防老剂品种,尤其是耐高温的高相对分子质量品种。

近年来国际市场上广泛应用的酚类防老剂新品<sup>[5]</sup>主要有以下几种。

(1)防老剂 Sumilizer GM, 化学名称为 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯, 结构式为

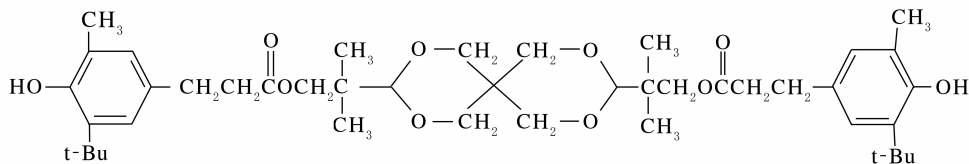
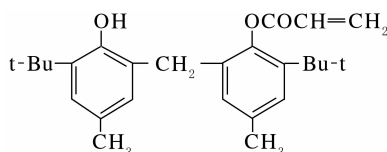


图 1 防老剂 Mark AO-80 的化学结构式

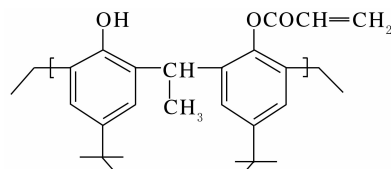
球范围内聚烯烃用最好的防老剂品种之一。此外,它在聚氨酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯橡胶等产品中也具有良好的应用前景。

### 1.1.7 其他

原汽巴精化(现巴斯夫汽巴)公司开发的新型胺类防老剂 Irgazene 997 具有抗臭氧老化和抗氧化性能,并可改善动态疲劳性能,最大特点是非污染性和低着色性,且迁移性小。该产品对水不溶解,在酸液中也几乎不被抽出,在各种溶剂中长时间浸泡仍能保持产品特性,而且长期耐热性优良,与广泛使用的防老剂 6PPD 相比,热老化后的拉断伸长率较高。它是对苯二胺类防老剂的最理想替代产品,特别适用于接触食品的橡胶产品,如胶管、密封圈、衬垫、输送带等,也可用于有长期耐热

该产品在无氧状态下对苯乙烯-丁二烯橡胶的耐热老化性能表现优异。

(2)防老剂 Sumilizer GS, 化学名称为 2,4-二叔戊基-6-[1-(3,5-二叔戊基-6-羟基)苯基]乙基苯基丙烯酸酯, 结构式为



该产品由日本住友化学公司最新设计,研究发现防老剂 GS 的耐热老化性能明显优于防老剂 GM,且防老剂 GS 中的酚羟基对位选择了碳数较多的特戊基,使耐氧化着色性能得到很大改善,预计未来将广泛用于丁二烯橡胶及其制品中。

(3)防老剂 Mark AO-80, 化学名称为螺乙二醇双[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯], 结构式如图 1 所示。

该产品是由日本住友化学公司与另外一家日本公司联合开发推出的,属于以 2-甲基-6-叔丁基苯酚为骨架的半受阻酚防老剂新品种,是目前全

要求的汽车发动机垫及雨刷胶条等。目前已在德国、日本等国家得到食品应用认可。

美国科聚亚公司的防老剂 TAPDT 商品名为 Durazone 37, 化学名称为 2,4,6-三(N-1,4-二甲基苯基双苯胺)1,3,5 三嗪。该产品具有高相对分子质量、慢迁移等特点,作为载重轮胎和农业轮胎抗臭氧剂使用非常理想。与少量石蜡结合使用,可减少喷霜并明显改善外观质量。国外文献推荐防老剂 Durazone 37 和减量使用的防老剂 6PPD 并用,在动态和静态臭氧条件下具有卓越的防护性能,并能得到理想的轮胎胎侧外观,且基本上不会产生喷霜现象。

橡胶助剂的发展逐渐呈现出高相对分子质量、多功能、复合化等特点,近年来复合化和多功

能橡胶防护助剂也有研究和应用报道,如多功能橡胶助剂 6-QDI,化学名称为 N-(1,3-二甲基丁基-N-苯基对酞二亚胺),该产品不仅具有抗臭氧功能,还具有抗焦烧性能和降低混炼胶粘度的独特性能。复合化方面例子更多,如胺类与胺类、酚类与亚磷酸酯、含硫类复合等。美国富莱克斯公司曾进行过缓慢扩散抗臭氧剂的研究,开发出防老剂 6PPD 与硬脂酸盐复合的产品——6PPD-C18,该产品比普通防老剂 IPPD 和 6PPD 更能使胶料保持较好的物理性能和动态性能,从而赋予轮胎黑胎侧更好和更持久的外观,且具有比防老剂 IPPD 和 6PPD 更慢的迁移速率。

## 1.2 硫化体系

硫化体系助剂新产品的开发主要集中在可能产生亚硝胺的硫化促进剂及硫黄给予体的替代品上。“十一五”期间,国内环保型促进剂的生产与发展取得了长足进步,促进剂 NS 和 CBS 的产能和产量快速增长,许多新型环保硫化促进剂也在多家企业实现了产业化,其中以濮阳蔚林化工股份有限公司等企业的产品最为全面。

### 1.2.1 促进剂 TBSI

促进剂 TBSI 的化学名称为 N-特丁基双(2-苯并噻唑次磺酰胺)。与目前常用的促进剂 NOBS、DIBS 和 DZ 等相比,在操作温度下非常安全,不产生致癌的亚硝胺,可用于 NR、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶、异戊橡胶等,尤其适用于碱性较强的炉法炭黑胶料,活性大于促进剂 CBS 和 NOBS 等。

促进剂 NS 常与防焦剂 CTP 并用,而促进剂 TBSI 完全可以替代促进剂 NS/防焦剂 CTP 并用而单独使用。另外,促进剂 TBSI 还具有遇水稳定、易于贮存的优点;在硫化 NR 时可显著提高胶料的抗硫化返原性;在橡胶与钢丝粘合胶中表现出良好的性能;可用于所有弹性体,尤其适用于对抗硫化返原性要求很高的厚制品等。

促进剂 TBSI 的合成路线主要有:①2-苯并噻唑次磺酰氯与伯胺化合物反应制得 TBSI;②2-苯并噻唑次磺酰胺在基本无水的条件下与一种  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下离解常数大于  $1\times 10^{-3}$  的酸反应制得 TBSI;③2-巯基苯并噻唑或其盐与叔丁胺在氧气或空气中直接催化氧化制得 TBSI;④以正庚烷为溶

剂,促进剂 NS 和苯甲醛反应制得 TBSI;⑤以正庚烷为溶剂,促进剂 NS 与酸或酸酐进行反应制得 TBSI。美国富莱克斯公司采用促进剂 NS 与酸反应工艺;德国朗盛公司则采用 2-巯基苯并噻唑与叔丁胺催化氧化法。

### 1.2.2 促进剂 TBzTD

促进剂 TBzTD 的化学名称为二硫化四苄基秋兰姆,是由康普顿公司开发的秋兰姆类促进剂,可以替代促进剂 TMTD、TMTM 和 TETD,在 NR、丁腈橡胶和 SBR 中可以用作快速硫化主促进剂或次促进剂,也可用作聚氯乙烯橡胶硫化的抑制剂<sup>[6]</sup>。其加工安全性更好,比促进剂 TMTD 的焦烧时间更长。由于促进剂 TBzTD 的相对分子质量大、熔点高、难以分解,因此不会产生亚硝胺,尤其是促进剂 TBzTD 仅硫化速度稍低于促进剂 TMTD,其他物理性能几乎与促进剂 TMTD 相当。

生产工艺:先用二苄胺、二硫化碳和氢氧化钠在  $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  下合成二苄基二硫代氨基甲酸钠,然后在一定温度和条件下进行氧化得到二硫代四苄基秋兰姆。其合成工艺路线与促进剂 TMTD 比较相近。目前国内成功开发了双氧水氧化一步合成法的清洁工艺,较大程度地减轻了废水对环境的污染。

### 1.2.3 促进剂 ZBEC

促进剂 ZBEC 的化学名称为二苄基二硫代氨基甲酸盐,呈白色至乳白色粉末状,是由美国 Ak-ron 公司和康普顿公司开发的二硫代氨基甲酸盐类促进剂,不易产生致癌亚硝胺,可以用于替代促进剂 PZ、ZDC 和 ZDBDC 等。

促进剂 ZBEC 的生产采用“二步法”工艺,即二苄胺与碱、二硫化碳先在低温下进行缩合反应,得到中间体二苄基二硫代氨基甲酸钠,再与锌盐进行置换反应,生成二苄基二硫代氨基甲酸锌产品。该产品可以用作 NR、SBR、三元乙丙橡胶、天然胶乳和合成胶乳的主促进剂或次促进剂,其硫化活性温度较低,操作比较安全,是噻唑类促进剂优良的活化剂。它具有很好的抗焦烧性能,在胶乳胶料中具有很好的抗早期硫化性能。采用该产品时,氧化锌与硫黄的配合量一般,脂肪酸可用也可不用;可以直接加入胶料中,也可以做成预分

散体加入胶乳中;用于胶浆胶料时,可在冷辊上直接混入,也可以溶液形式加入。

#### 1.2.4 抗硫化返原剂 Perkalink 900

Perkalink 900 的化学名称为 1,3-双(柠檬酰亚胺甲基)苯,是由美国富莱克斯公司开发生产的新型抗硫化返原剂。

该产品可以阻止因硫黄硫化返原而引起的物理性能损失。其分子并不直接参与硫化反应,而是待硫化胶出现热降解作用时才参与断裂交联键的修补,以保持硫化胶的物理性能。当硫化返原发生时,多硫化物交联键断裂,硫化胶中有环二硫化物和共轭二烯生成,此时 Perkalink 900 被活化,它与这些共轭二烯或三烯发生反应,生成热稳定性和柔性好的长 C—C 交联键,从而补偿因硫化返原造成的硫交联键损失。

国内对 Perkalink 900 的应用试验表明,无论硫化返原是因过硫化或高硫化引起,还是在高温条件下使用所引起,Perkalink 900 都能对胶料性能提供补偿,从而提高胶料的使用性能;Perkalink 900 在胶料即将出现硫化返原时会表现活性,因此在不影响胶料的焦烧和硫化程度以及硫化胶物理性能的前提下解决硫化返原性,不需要调整配方或工艺;在水胎胶中加入 Perkalink 900,可以明显延长水胎的使用寿命。

#### 1.2.5 硫化稳定剂 Duralink HTS

Duralink HTS 的化学名称为亚己基-1,6-双(硫化硫酸钠)二硫化剂,是由美国富莱克斯公司开发生产的新型后硫化稳定剂。

该产品的抗硫化返原机理是通过其分子直接参与硫化反应,将其分子中较长的具有柔性的六亚甲基嵌入橡胶分子间的硫原子交联键,因而赋予硫化胶优异的动态性能或热作用下的耐屈挠性能。该产品如果单独使用可提高硫化胶的耐热、耐老化、抗硫化返原、耐疲劳和动态稳定等性能;如果并用于 NR 硫黄促进剂硫化体系中,不仅可以改善各种耐疲劳性能,还能提高轮胎帘线的粘合强度。

Duralink HTS 用于钢丝帘布胶中可改善抗硫化返原性和粘合性能;用于轮胎胎侧胶中可改善抗硫化返原性以及保持良好的耐屈挠性能;用于厚制品或厚度有变化的制品,特别是对于动态

条件下使用的厚制品,可使整个制品达到均一的硫化状态;可用于半有效硫化体系硫化的制品,可改善制品的耐疲劳性能,保持动态稳定性;可用于撕裂性能、粘合性能以及抗硫化返原性要求很高的制品。

#### 1.2.6 多功能促进剂 TiBTM

促进剂 TiBTM 的化学名称为 N,N,N',N'-硫化四异丁基秋兰姆,是由美国固特异公司开发的一种既具有次磺酰胺类促进剂的次促进剂作用,又具有防焦剂作用的多功能促进剂。

在 SBR/BR 胶料中,当促进剂 TiBTM 和防焦剂 CTP 分别与促进剂 NS 和 CBS 并用时,它们对焦烧的延迟程度一样,而促进剂 TiBTM 同时还可使硫化速度明显加快,防焦剂 CTP 不能使硫化速度加快,有时还可能会引起硫化速度下降,因此在 SBR/BR 胶料中,TiBTM 是兼具防焦剂和次促进剂作用于一身的多功能助剂。在 NR 中,防焦剂 CTP 的防焦效果明显好于促进剂 TiBTM,TiBTM 主要用作次促进剂。此外 TiBTM 还能提高 NR 胶料的抗硫化返原性,无论是提高硫化温度或改变硫黄用量,还是加入白炭黑,都不会影响 TiBTM 防焦烧和提高硫化速度的作用,且 TiBTM 对硫化胶的物理性能无不良影响。

#### 1.2.7 其他

上述很多产品已在国内生产,并不能算是真正意义的新产品,但是在其应用推广方面还需要进一步加强。此外,还有一些产品值得关注和跟踪。例如替代 DTDM 的最理想产品——促进剂 DTDC(二硫化二己内酰胺);美国 Vanderbilt 公司开发的 ISO batyl Tuods(异丁基二硫化四甲基秋兰姆);美国固特异公司开发的 OTTOS(N-氧二乙撑硫代氨基甲酸-N'-叔丁基次磺酰胺)和 ISO-batyl Zimate(丁基二硫代氨基甲酸锌);美国尤尼罗伊尔公司开发的 CBBS[N-环乙基-双-(2-苯丙噻唑)次磺酰胺];英国 Robinson Brothers 公司开发的分子中不含氮的 Robac AS100(异丙基黄酸多硫化物)等。

#### 1.3 加工助剂及其他

使用橡胶加工助剂可以大大提高橡胶加工工艺水平。近年来橡胶防护和硫化体系助剂更新较慢,但是随着橡胶制品和轮胎加工工艺的不断发

展,橡胶加工助剂新产品的研究与应用方兴未艾,种类繁多,主要发展趋势是多功能、高性能、绿色化和复合化等。

### 1.3.1 塑解剂 Renacit 11

环保塑解剂 Renacit 11 的化学名称为 2,2-二苯基甲酰胺二苯基二硫化物,无毒、无污染、塑解效果好,对橡胶制品老化性能无影响,也无喷出现象,特别适用于高温密炼加工,是目前替代有毒塑解剂五氯硫酚的主要产品之一。

合成方法主要有:①通过苯并噻唑水解;②以邻硝基氯苯为原料,通过与硫化钠、二硫化钠、硫化铵及双硫酸钠等反应制备;③以苯胺和硫化钠为原料,苯胺与硫酸先生成盐,再与硫化钠进行加成反应合成 2-氨基苯并噻唑,在乙二醇作用下水解制备邻氨基苯硫酚,经过氧化合成 2,2-二硫化二苯胺,最后通过与苯甲酰氯反应得到目标产物<sup>[7-8]</sup>。

### 1.3.2 均匀剂

均匀剂是用来提高并用胶混合均匀性的加工助剂,是由不同极性低分子树脂组成的混合物,与各种橡胶都有良好的相容性。均匀剂生产商一般不对外公开其产品的确切成分与配比。其生产过程一般是通过原料或中间体热聚而得,也可将几种树脂按比例用物理方法掺混为一体,或再经造粒而得,如需改性则可在造粒后进行外包覆。

目前国内外市场主要使用的均匀剂有美国 Struktol 公司和德国 Schil-Seilacher 公司的均匀剂 40MS,60NS,M40,HP55 和 TH10A 以及德国 DOG 公司的 H501B 等。均匀剂 40MS 是脂肪烃和芳香烃的混合物,呈黑色或深色,特别适合于子午线轮胎;均匀剂 60NS 是脂肪烃与树脂的混合物,呈浅色;均匀剂 M40 是脂肪烃、环烷烃和芳香烃的混合物,兼具分散功能。近年来国内也相继开发出多种类似 40MS 的均匀剂,并已在国内轮胎企业中应用。

### 1.3.3 间苯二酚给予体

间苯二酚作为粘合剂在低温混炼时难以分散,高温混炼时易升华,散发有毒烟雾,不仅污染环境,对操作人员健康造成危害,还易导致胶料喷霜,降低胶料粘性,对最终产品质量造成不良影响。因此,许多新型间苯二酚给予体和预分散体

应运而生,如美国 Indepco 公司的粘合树脂 B-20-S、美国氰特公司的粘合剂 Alnovol® PN759、日本住友化学公司的粘合剂 Sumikanol 620 等改性酚醛树脂,其优点是甲醛和间苯二酚单体含量低,胶料混炼过程中无发烟现象,树脂与橡胶相容性提高,分散效果好,吸湿性下降,贮存周期大大延长,胶料粘合性能进一步提高。

近年来国内橡胶助剂预分散体的开发较快,间苯二酚-80 即间苯二酚预分散体,预分散间苯二酚母粒在胶料一段混炼或终炼时加入,可明显减少间苯二酚产生烟雾和喷霜的现象,同时可有效提高间苯二酚的分散性,提高胶料的粘合性能。

### 1.3.4 其他

橡胶加工助剂新品种种类繁多,限于篇幅不再多介绍,另外其他橡胶、轮胎用化学品也有许多绿色环保品种亟待开发<sup>[1]</sup>。

(1)环保芳烃油。欧盟 2005/69/EC 法规对多环芳烃油进行限制,规定在轮胎及橡胶制品中 8 种多环芳烃质量分数不得超过  $10 \times 10^{-6}$ ,其中苯并芘质量分数要小于  $1 \times 10^{-6}$ ,目前国内许多产品都无法达到该要求。2012 年国内环保芳烃油的需求量超过 20 万 t,而国内能够生产满足要求的环保芳烃油不足 10 万 t。因此,应充分利用石化副产资源,其原料来源主要为环烷基原油或石蜡基原油,如石蜡基原油的减压馏分油通过溶剂精制或加氢精制工艺得到。重点研究原料选择、环保成分的分离与提取、产品的检测与应用、各种不同原料制备环保油的调和复配等,既能满足橡胶加工配方的要求,又能达到国外发达国家和地区相应法规的指标。

(2)高分散白炭黑。它可有效降低轮胎的滚动阻力,今后应重点研究影响分散性的关键因素——凝胶杂质,生产出低凝胶含量的白炭黑;运用纳米技术对普通白炭黑产品进行深加工;加快白炭黑表面改性剂品种的研发;研究开发提高白炭黑分散性的专用加工助剂,如新型硅烷偶联剂和高效分散剂的开发需要同步进行。同时对大型化压滤和干燥设备进行改造并强化副产物硫酸钠及余热高效回收利用,以降低设备投资和生产成本。

(3)新型骨架材料。为了适应汽车轮胎轻量

化、舒适安全、节能等特点,应加快新型骨架材料的开发与生产,如芳纶 1414(聚对苯二甲酰对苯二胺),它是由对苯二胺与对苯二甲酰氯缩合而成,重点研究其产业化及其在轮胎中的应用技术;高性能聚酯 PEN(聚苯二甲酸乙二酯),其作为轿车子午线轮胎的骨架材料,能减小轮胎的变形,改善轮胎的均匀性,提高轮胎的高速性能和操纵稳定性,降低轮胎的滚动阻力和噪声,国外已在轮胎生产中应用,今后应重点研究其改性和应用技术。

(4)以生物质为原料合成的橡胶助剂品种。与传统的化石原料衍生产品相比,以生物质为基础原料生产的橡胶助剂具有原料来源充足、可再生、产品环保低碳的特点,如新型植物基环保增塑剂、植物淀粉类橡胶改性剂、木质素类辅助型防老剂、酶解木质素作为橡胶绿色补强剂等。

## 2 橡胶助剂新工艺的开发与应用

目前我国工业发展引起的污染与生态环境容量有限的矛盾已成为我国社会经济发展中亟需解决的重大战略问题。未来橡胶助剂产业发展必须坚持低碳经济、绿色经济理念,以不断开发清洁低碳工艺路线为主要发展模式。只有这样,才能够真正做大做强我国橡胶助剂产业。因此,一些主要品种的清洁高效工艺技术开发与应用成为产业发展的关键。

### 2.1 对氨基二苯胺硝基苯法工艺

对苯二胺类防老剂 4020 和 4010NA 的主要专用中间体对氨基二苯胺硝基苯清洁工艺,目前国内部分企业已经掌握并拥有自主知识产权,国内建成了多套工业化生产装置。但是今后仍需要在原有基础上重点研究催化剂的选择与套用,副产物偶氮苯、氢化偶氮苯及酚嗪的数量控制,加氢还原反应工程化中传质传热问题和催化剂分离等技术,形成新的拥有自主知识产权的硝基苯法合成对氨基二苯胺工业化技术<sup>[9]</sup>,并在绿色清洁工艺的基础上不断优化设备选型,以达到减少设备投资、提高产品质量、降低生产成本的多重效应。

### 2.2 混合胺合成防老剂 DTPD 工艺

目前防老剂 DTPD 主要是以邻甲苯胺、苯胺和对苯二酚为原料缩合而成,近年来邻甲苯胺价格上涨迅猛,导致产品生产成本较高,应加快开发

其他更为廉价的胺类来替代,如廉价的混合二甲苯胺替代部分苯胺和邻甲苯胺<sup>[10]</sup>,同时还应在产品的原料消耗、蒸馏出馏分回收再利用,废水的处理等技术上加大开发力度,以降低防老剂 DTPD 生产成本,满足国内巨型轮胎快速发展的需求。

### 2.3 噻唑类促进剂清洁工艺

促进剂 M 的清洁工艺是目前橡胶助剂行业最为关注的问题,成为近年来科技开发的焦点。目前国内报道的相关清洁工艺如下:硫黄溶于二硫化碳后,与苯胺先后加入高压釜中进行高压合成;合成的物料以液体状态排入含有低温有机溶剂的萃取釜内,进行一次萃取、二次萃取、三次萃取,然后进行过滤、洗涤、干燥、粉碎、包装,即得成品促进剂 M;含有 CS 和 H<sub>2</sub>S 的废气导入冷凝器回收二硫化碳,然后进入超级克劳斯炉,将硫化氢转化生成硫黄回用,剩余废气采用液碱吸收;使用液碱对萃取后的有机溶剂进行萃取,分液后有机溶剂经过蒸馏冷凝回用,未冷凝的有机溶剂尾气采用碳纤维吸附(或深冷处理)和尾气焚烧技术工艺进行处理;蒸馏过程中产生的废渣含有大量的苯并噻唑、均二苯硫脲等可以重新反应生成促进剂 M 的中间产物,采用萃取技术和蒸馏技术将其中的有用物质进行回收<sup>[11-12]</sup>。

今后需要重点研究添加催化剂提高反应收率和降低焦油产出量的中压合成技术,溶剂法精制后处理技术中溶剂选择、收率和产品质量保证、溶剂法萃取的条件控制和安全防护措施确定等<sup>[13]</sup>,同时应加快开发过氧化氢法合成促进剂 DM 的工业化技术。

### 2.4 气化一步法合成高热稳定性不溶性硫黄

不溶性硫黄新技术的开发应以产品的质量能够满足高性能轮胎生产需求为依据,高热稳定性成为未来不溶性硫黄的发展方向。热稳定性可以用一定温度和一定时间下不溶性硫的质量保持率来表征,重点参照美国富莱克斯公司的不溶性硫黄产品,经 120 ℃×15 min 处理后质量保持率在 40%以上<sup>[14]</sup>。开发气化一步法合成高热稳定性不溶性硫黄技术,研究应集中在反应条件控制、设备制造、过程安全防护、产品加工等方面<sup>[15]</sup>。同时采用特殊的高聚物材料对普通硫黄进行包覆,在一定加工温度下将硫黄释放进行硫化,以替代

不溶性硫黄,这也将成为硫化剂的重要创新方向。

## 2.5 氧气氧化法合成次磺酰胺类促进剂工艺

目前国内次磺酰胺类促进剂主要采用次氯酸钠氧化合成工艺,这会产生大量难以治理的含盐废水,部分企业采用过氧化氢替代次氯酸钠作为氧化剂,但在部分品种(如促进剂 NS)的合成过程中过氧化氢氧化收率较低成为难以突破的“瓶颈”,应加快推进氧气等清洁氧化剂氧化合成次磺酰胺类促进剂清洁工艺<sup>[16]</sup>的发展进程。重点研究氧气氧化法催化剂的选型、应用、回收及成本问题;氧气氧化法合成次磺酰胺类促进剂专用氧化器的设计与制备;反应过程中的安全控制和稳定操作等问题。

## 2.6 高质量对苯二胺类防老剂合成工艺

目前国内对苯二胺类防老剂 4020 和 4010NA 的纯度与国外先进产品相比仍有一定差距,尤其是生产过程中会有极少量的铜系催化剂粉碎而带入产品之中,对轮胎质量产生影响。今后除提升主要中间体对氨基二苯胺质量外,应研究高质量对苯二胺类防老剂的合成路线,其中贵金属催化剂合成防老剂 4020 和 4010NA 技术在国外已普遍应用,催化剂的筛选、活化和回收利用成为研究重点<sup>[17]</sup>。

## 2.7 固体酸催化合成防老剂 RD 工艺

目前国内外工业生产防老剂 RD 的工艺主要是以液体酸(如盐酸)为催化剂,废水量大、设备腐蚀严重,而采用固体酸催化合成可有效克服这些缺点。研究重点是筛选出高效且价格相对较低的固体酸,降低固体酸法生产成本,提高竞争力,并对产品进行工艺控制或复配技术研究,生产出满足不同用户要求的防老剂 RD 产品。

## 2.8 间二异丙苯氧化法合成间苯二酚

目前国内间苯二酚合成工艺主要有苯磺化碱熔和间苯二胺水解法,两种路线均产生大量“三废”,其中苯磺化碱熔路线由于污染过于严重而带来成本升高,导致众多装置处于停产或关闭状态,尽管间苯二胺水解法相对污染较轻,但仍存在设备腐蚀严重、产生大量废水等问题。而国外则采用间二异丙苯氧化法生产间苯二酚,同时副产丙酮,该方法类似于异丙苯氧化法制备苯酚/丙酮过程,环境污染小,过程紧凑,便于连续化生产<sup>[18]</sup>。

同时美国伊斯曼公司等采用混合二异丙苯氧化法制备对苯二酚和间苯二酚,产品质量好且成本低,因此目前国内每年从国外进口大量的间、对苯二酚。今后国内应加大研究力度,重点研究和解决氧化和萃取分离技术以及工程化的问题。

## 2.9 异丁烯氨化法合成叔丁胺

叔丁胺是促进剂 NS 的主要中间体,应利用国内丰富的异丁烯资源,重点开发叔丁胺合成清洁工艺——异丁烯氨化路线<sup>[19]</sup>,替代目前污染较为严重的 MTBE-HCN 法,重点研究催化剂的寿命和活性问题;解决副产物的分离及大量未反应物的循环利用等所需的分离技术;反应过程的安全控制等核心问题<sup>[20]</sup>。

## 2.10 苯直接氨化合成苯胺技术

苯胺是促进剂和防老剂的重要原料,目前国内外主要采用硝基苯加氢还原路线,今后应开发新型苯胺合成技术,尤其是苯直接氨化制苯胺技术,该路线不仅可明显提高原子利用率,且副产物氢和水都对环境无害,属于清洁工艺。重点研究催化剂的筛选,以达到反应条件相对温和、产品收率高、生产成本低等要求<sup>[21]</sup>。

## 2.11 其他

(1)节能环保新技术。尽管橡胶助剂合成工艺绿色化进程的根本出路在于开发与推广应用清洁工艺,将污染消灭在合成工艺中,但是由于生产技术、经济等诸多因素的限制,大部分工艺都会产生大量“三废”,因此采取行之有效的“三废”处理技术在目前显得尤为重要。近年来国内橡胶助剂“三废”,尤其是废水处理技术研究成为热点,如催化氧化、蒸发蒸馏浓缩、萃取、吸附、化学处理、生化处理等已经在工业生产中得到应用,今后应借鉴国外先进的处理经验及其他有机废水处理的最新技术进展,如膜分离技术、新型活性污泥技术、络合萃取技术、催化氧化技术、大孔树脂吸附等进行完善与改进,并应用于橡胶助剂的废水处理中,特别是应根据废水含量不同,采取多种方法联合处理方式,降低治理成本,提高治理效果。

(2)生产经营模式的创新。中国橡胶助剂工业在注重绿色品种和清洁工艺研究开发的同时,应强化生产经营模式的创新,积极推进两化融合,实施园区化生产,形成上下游一体化生产模式,形



成资源、能源共享,灵活多变应对市场变化;产品形成系列化,多品种的经营模式。做到上游原料规模化、中间体工艺绿色化、下游助剂品种专用化、设备柔性化、精细化、高性能化、绿色化等,同时高度重视产品宣传与服务,实施品牌战略。

(3)高新技术应用与推广。紧跟国内科学发展的前沿,利用高新技术改造和提升我国橡胶助剂工业技术水平,如生物化工技术、微波技术、超细超微细技术、反应精馏技术、新型分离技术、耦合与集成技术、定向合成技术、新型催化技术等。应用与推广高新技术和信息技术,加快橡胶助剂产业升级换代,提高产业自主创新能力和强化国际竞争力,形成以企业为主体的技术联盟和开发体系。

### 3 结语

全球橡胶轮胎及助剂工业的东移给我国橡胶助剂产业发展带来难得机遇,目前我国橡胶助剂工业具有相当基础和一定水平,但是部分品种和领域与发达国家和地区相比、与轮胎工业快速发展对助剂要求相比仍存在一定的差距。产销规模有限,但科技创新无限,只有不断依托科技创新,我国橡胶助剂工业才能够由大到强、由大到优,傲视同侪、领跑全球。

### 参考文献:

- [1] 梁诚. 轮胎标签法案实施带来投资机遇[A]. 第十一届全国橡胶工业新材料技术论坛[C]. 北京:中国橡胶工业协会,2011:361-368.
- [2] 吕咏梅. 对苯二胺类橡胶防老剂技术进展及市场需求分析[J]. 橡胶科技市场,2010,8(21):1-5.
- [3] 梁诚. 新型防老剂 4030 合成与应用[J]. 精细化工原料及中间体,2009(7):19-20.
- [4] Kojima Takashi, Yamaka Etsuo, Nagasaki Hideo. Preparation of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline [P]. JAN: JP 57011967,1982-01-21.
- [5] 梁诚. 抗氧化剂新品种开发与应用[J]. 塑料科技,2005(5):35-38.
- [6] 宋风朝,王飞,侯家瑞,等. 环保型促进剂 TBzTD 的应用及环保性能研究[J]. 中国橡胶,2001,27(21):32-34.
- [7] 崔小明. 增塑剂在橡胶领域中的应用研究进展[J]. 增塑剂,2012,23(3):18-21.
- [8] 范国枝,邹兵,赵磊. 橡胶塑解剂 2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫的合成[J]. 武汉工业学院学报,2010,29(2):32-34.
- [9] 陶全保,梁诚. RT 培司清洁合成工艺技术进展[A]. 第十届全国橡胶工业新材料技术论坛[C]. 北京:中国橡胶工业协会,2010:75-82.
- [10] 杜建国,吕咏梅. 橡胶防老剂新标准实施解读[J]. 精细化工原料及中间体,2012(9):16-20.
- [11] 吴举祥. 促进剂 M 的清洁生产工艺进展[J]. 安徽化工,2013,39(3):13-15.
- [12] Adolf S, Bardo B. Method of Preparing 2-mercaptopbenzothiazole and Benzothiazole[P]. USA: USP 5276 206, 1994-06-17.
- [13] 梁诚. 橡胶硫化促进剂 M 合成技术进展[A]. 第五届全国橡胶助剂生产与应用技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2009:118-123.
- [14] 张颂. 不溶性硫磺的评价方法及发展趋势[A]. 第十三届全国橡胶工业新材料技术论坛[C]. 北京:中国橡胶工业协会,2013:54-62.
- [15] 李玉芳,伍小明. 我国不溶性硫磺研究开发现状与技术进展[J]. 精细化工原料及中间体,2012(4):25-27.
- [16] 梁诚. 橡胶促进剂 NS 生产现状与市场分析[A]. 第七届全国橡胶助剂生产与应用技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2011:208-215.
- [17] 吕咏梅. 对苯二胺类橡胶防老剂技术进展及市场[A]. 第六届全国橡胶助剂生产与应用技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2010:198-201.
- [18] 梁诚. 间苯二酚的生产市场及发展[J]. 河南化工,2001(2):1-2.
- [19] 颜吉校,金一丰,刘志湘,等. 环境友好型叔丁胺制备工艺技术[J]. 化工进展,2012,31(9):2107-2109.
- [20] 梁诚. 叔丁胺合成技术进展与市场分析[J]. 四川化工,2005,8(1):28-31.
- [21] 梁诚. 苯胺装置竞争力提升的对策与建议[J]. 化学工业,2007,25(5):60-66.

收稿日期:2014-05-18

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志  
欢迎刊登广告