

国内外橡胶助剂发展现状

万大明
(南京化工厂 210038)

橡胶助剂是橡胶工业重要的辅助原料,分为硫化助剂、防护助剂、加工助剂 3 大类,如今橡胶助剂工业已具相当规模。

橡胶助剂工业的发展与橡胶工业密切相关。据专家预计,1994~1998 年间全世界橡胶需求量将以 3.9% 的年均增长率增长,到 1998 年将达 1716 万 t。近年世界橡胶消耗量见表 1。

表 1 世界橡胶消耗量 万 t

品种	1992年	1993年	1994年	1995年	1998年 (预测)
NR	516.8	513.1	534.3	580.1	600.7
SR	966.0	902.7	939.7	908.0	1115.3
合计	1482.8	1415.8	1474.0	1488.1	1716.0

1 国外橡胶助剂现状

目前国外橡胶助剂工业正处于成熟期,1994 年全球橡胶工业共消耗橡胶助剂 63.56 万 t,价值约 24 亿美元,由于供过于求,橡胶助剂普遍处于低价位。预计 2000 年全世界橡胶消耗量将达 2000 万 t,届时橡胶助剂用量约为 90 万 t。目前全球橡胶助剂消费分配比例为:北美 23%,西欧 18%,日本 12%,亚洲 28%,拉丁美洲 6%,东欧 6%,其它 5%^[1]。

1.1 美国

美国橡胶助剂工业从 1992 年开始逐渐得到恢复,据资料介绍,美国橡胶工业橡胶助剂消耗量 1993 年为 13.48 万 t,1994 年约为

13.81 万 t(销售额约 5 亿美元)^[2]。消耗的橡胶助剂中,防老剂和抗臭氧剂占 5%,硫化剂和硫化促进剂占 34%,其它助剂占 7%。橡胶助剂的需求在一定程度上取决于轮胎工业,美国轮胎工业耗胶量占总耗胶量的 60%。预计未来 5 年内美国橡胶助剂产量将以年均 1.7% 的速度增长。美国每年出口一部分橡胶促进剂,同时从德国、英国也进口一些橡胶促进剂。

美国橡胶助剂生产厂家主要的有 29 家,生产大约 200 多个品种,1994 年其中 6 家(迈勒斯、固特里奇、固特异、孟山都、尤尼罗伊尔和范德比尔特)的产量估计占美国橡胶助剂总产量的 80%。

孟山都公司是美国最大的橡胶化学品公司,产量占世界总产量的 23%,现生产有 40 余个品种,主要生产硫化促进剂、防老剂、硫化延迟剂和专用加工助剂。孟山都公司生产的橡胶测试仪器作为标准试验仪器广泛用于橡胶工业,因此,与其它橡胶助剂生产公司(或厂家)相比,该公司具有明显的优势。该公司 1991 年开发了不产生亚硝胺的促进剂 TBSI,拟替代 NOBS、DCBS 等。同时,该公司开发的以苯胺和硝基苯为原料,在碱性介质及一种适当的溶剂系统中进行接触反应制备 4-氨基二苯胺的方法,中试结果良好,拟用于大规模生产。孟山都公司和阿克苏·诺贝尔公司于 1995 年共同组建一个新的橡胶助剂公司——FLEXSYS(惠利实)公司,它是由孟山都公司的橡胶化学品部与橡胶测试仪器部和阿克苏·诺贝尔公司的橡胶化学品部合资组成,各占 50% 股份,全球及欧洲总部设在比

作者简介 万大明,女,51 岁,高级工程师。1968 年毕业于北京化工学院(现北京化工大学)高分子专业。长期从事中间体及助剂科研及情报工作。曾有多篇技术报告及论文发表于《分析化学》、《科学与技术》、《染料工业》等期刊。

利时的扎旺特姆,美洲总部设在俄亥俄州的阿克隆,亚洲太平洋地区的总部设在新加坡,年营业额预计将超过 6亿美元。该公司在南美洲、北美洲、欧洲、远东和日本等地区和国家都设有工厂和分公司,是真正的国际性公司,是目前世界上最大的专业橡胶化学品(如促进剂、防老剂、抗臭氧剂、不溶性硫黄、抗硫化返原剂、防焦剂、补强剂、粘合剂、硫载体)及测试仪器供应商。目前该公司正在评估两个母公司的产品:一个是阿克苏·诺贝尔公司的抗硫化返原剂 Perkalin 900,此产品正处于试生产阶段;另一个是孟山都公司的 4-氨基二苯胺,其生产规模装置已建成,投入运行后,不仅可提高产品质量,而且可以大大减少“三废”。惠利实公司称这是十多年来投资规模最大的橡胶助剂工厂。新的工厂开工后,旧的工艺将随之被淘汰。另外,孟山都公司还与韩国的锦湖公司合资成立一家生产抗氧剂的公司,它们各自拥有 50% 股份。

固特异公司是位于米其林、普利司通之后居世界第 3 位的轮胎公司,是美国最大的轮胎生产和销售商。目前在 27 个国家拥有 89 家大型科研中试厂及 73 家生产厂,分布之广为 3 大轮胎公司之首。该公司同时在美国和欧洲生产橡胶助剂,供自用和外销。产品主要为对苯二胺类防老剂和抗臭氧剂,商品名为 Wingstay 100 和 Wingstay 200。虽然美国并未制订明确法规限制可能产生亚硝胺的促进剂的使用,但固特异公司认为本公司是一个国际性大公司,应注意国际形象,因此已决定关闭其在尼亚加拉大瀑布的助剂厂,不再生产易产生亚硝胺毒物的 NOBS 等促进剂产品。该公司还生产酚类、二苯胺类防老剂。

固特里奇公司仅在美国本土生产橡胶助剂,但其产品却销往世界各地。该公司生产多种胺类和酚类防老剂,也生产各种噻唑类和产生亚硝胺的次磺酰胺类促进剂。

尤尼罗伊尔公司是美国第 2 大橡胶助剂

生产商,同时也是世界第 2 或第 3 大橡胶助剂生产商,与拜耳公司不相上下。该公司生产促进剂(醛胺类、二硫代氨基甲酸盐类、噻唑类、秋兰姆类等等),防老剂(亚胺类、酚类及其它)及发泡剂等。该公司最近开发了一种新的秋兰姆类促进剂,商品名为 Benzyltux,可替代 TMTD、TMTM 和 EETD。该公司开发的三嗪类抗臭氧剂产品 TAPDT,商品名为 DURAZONE 37,分子量为 693,具有比 4020 和 3100 更好的性能。尤尼罗伊尔公司于 1994 年 6 月获得了斯洛伐克的 Istro 化学公司橡胶助剂经营权,从而加强了它在欧洲的地位,此前它还与 TOA 化学工业公司共同在泰国兴建了年产能力为 0.5 万 t 的抗氧剂厂,还接管了墨西哥 Novaquin 橡胶助剂公司。据资料介绍,克朗普顿·诺尔斯公司与尤尼罗伊尔公司于 1996 年 5 月宣布合并成一个年销售额达 17.5 亿美元的精细化学品公司。在其销售额分配比例中,橡胶化学品及聚合物占 27%。合并的条件之一是克朗普顿·诺尔斯公司将承担尤尼罗伊尔公司近 10 亿美元的债务。在新公司中克朗普顿·诺尔斯公司占有 63% 的股份,尤尼罗伊尔公司占有 35% 的股份。

迈勒斯公司是德国拜耳公司在美国的分公司,主要生产亚胺类防老剂、抗臭氧剂、稳定剂及塑解剂。

1.2 西欧

西欧是世界上化学工业最集中的地区,产品销售额占世界化工产品总销售额的 1/3 以上。西欧 1993 年消耗橡胶助剂 8.52 万 t,其中促进剂 3.35 万 t,防老剂 4.11 万 t,其它助剂 1.06 万 t。

德国拜耳公司的产品在国际上享有盛誉。公司总部设在德国科隆市,共有 420 家工厂分布在世界各地。1993 年销售额为 420 亿马克。其橡胶化学品产量占世界总产量的 18%,仅次于美国孟山都公司。该公司 4000 系列防老剂是目前世界公认的优良品种。拜

耳公司产品的生产规模都很大,如汉堡工厂防老剂 4020 RT 培司生产能力都达 1.1 万 t 左右。拜耳公司最近在美国南卡罗来纳州建了一套年产能力为 1 万 t 的促进剂生产装置。该公司表示将重点转到建世界级生产装置,计划建世界级橡胶化学品装置,生产三甲基二氢化喹啉,预计于 1998 年投产。

阿克苏公司是荷兰最大的跨国公司,也是世界最大的化工公司之一。该公司专用化学品部有 45 个生产厂、27 个合资企业。橡胶助剂产品主要有不溶性硫黄(在世界上很著名,商品名为 CRYSTEX)、引发剂、防老剂、促进剂等。与孟山都公司的联合增强了两公司橡胶化学品的实力。

近年来对西欧橡胶助剂发展产生深刻影

响的是德国 1988 年订立的法规,该法规规定德国橡胶工厂在生产质量控制方面和在仓库储存区内亚硝胺含量不得超过 $2.5\text{ g}\cdot\text{m}^{-1}$, 1991 年以后要降至 $1\text{ g}\cdot\text{m}^{-1}$ 。为此德国及其许多邻国在轮胎制造业中,已完全停止使用具有致癌可能性的产生亚硝胺的促进剂和硫黄给予体。估计今后该地区环境标准更趋严格,从而将使市场竞争能力有所减弱。

1.3 日本

日本由于经济出现衰退,其橡胶和汽车工业面临不景气的局面。橡胶消耗连续 3 年出现降低趋势,1992 年耗胶 140 万 t,1993 年约 139.1 万 t,1994 年为 128 万 t。橡胶助剂产量大幅度下降,日本近年橡胶助剂产量见表 2^[3]。

表 2 日本近年橡胶助剂产量及销售量 t

类 别	1991 年		1992 年		1993 年		1994 年	
	产量	销售量	产量	销售量	产量	销售量	产量	销售量
促进剂	19153	19477	18132	18749	16218	16499	13448	14494
防老剂	32989	32467	33095	32050	29083	29116	33012	34196
合计	52142	51944	51227	50799	45301	45615	46460	48690

日本橡胶助剂近年的发展特点是品种调整日趋合理,促进剂 NOBS 的产量连年锐减,而促进剂 TBBS 的产量与日俱增。防老剂 4020 因对皮肤无刺激,水溶性较 4010NA 小,故逐渐替代了 4010NA。因日本石油化工发达,故防老剂 264 是该国产量最大的防老剂品种,已形成万吨级产量。近年日本住友公司开发生产了防老剂 FR,虽然其单体也是 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉,但其中二聚体含量比防老剂 RD 高,二、三聚体分别控制在大于 50% 和 10%~40%,四聚体控制在小于 7%,胺类杂质小于 1%,不仅克服了喷霜现象,而且与橡胶有良好的相容性,故性能较防老剂 RD 优良。

1.4 俄罗斯和东欧

过去,前苏联和东欧各国橡胶助剂的产量占世界总产量的 15%,但由于苏联解体及东欧各国政体变化,到 1994 年此比例下降到

仅为 5%。而需求量降低了 75%。斯洛伐克两家生产促进剂 CBS 和对苯二胺类防老剂的工厂,年产能力均为 1 万 t,因前苏联轮胎需求量锐减,将橡胶助剂生产转向西方,其中生产促进剂 CBS 的工厂已被尤尼罗伊尔公司收买。随着经济复苏,对橡胶化学品的需求将增加,预计到 2005 年需求可能从目前的每年 2.5 万 t 增加到每年 6 万 t。

俄罗斯 SR 产量较大,基本上能满足轮胎工业的需要。俄罗斯的轮胎生产能力为前苏联轮胎企业生产能力的 67%,它共有 11 家轮胎厂,年产能力为 5200 万套,轿车轮胎主要为子午线和无内胎结构。俄罗斯轮胎产量见表 3。

俄罗斯是世界上最大的炭黑生产国之一,年产约 110 万 t,但品种和质量都较落后。该国轮胎工业每年需次磺酰胺类促进剂约 1 万 t,对 MBTS 和 D 也有较大的需求。为解决

表 3 俄罗斯轮胎产量 万条

类 型	1993年	1995年	2000年(预测)
载重轮胎	2200	2600	2800
轿车轮胎	2400	3100	3700
农业轮胎	700	700	700
摩托轮胎	500	600	700
合计	5800	7000	7900

防老剂 4010N A 供应不足的问题,拟与国外公司合作生产。目前俄罗斯正在开发防焦剂 CTP 技术,估计该国每年约需防焦剂 1000t。对俄罗斯橡胶工业而言,其它加工助剂如塑解剂、润滑剂、分散剂等是较新和有发展前途的助剂。

1.5 特点与趋势

(1) 发展规模经济。许多公司正在联合(如孟山都、阿克苏、尤尼罗伊尔等),产品规模大、领域广。一般公司产品涉及石油化工、染料、颜料、工程塑料、橡胶助剂、橡胶等。

(2) 积极开发海外市场。我国对外开放政策的不断完善,对国外许多大公司产生了巨大的吸引力,它们愿以多种形式进行合作。

(3) 注意环境保护。针对亚硝胺毒性问题积极开发新产品。在环境治理方面,各公司投资很大,所建环保装置规模也较大。对暂时不能处理的废渣采用深埋的方法,据介绍,拜耳公司废渣贮存场以时间计可延续使用到 2050 年,其底部有隔离措施防止废渣渗入地下,上部加盖防止外溢。该公司人士认为经过多年不懈的努力,总会有解决这些废渣的办法。

(4) 把好质量关,产品成型造粒。国外公司都十分重视产品质量,为此首先要把好原料关。拜耳公司对生产 RT 培司用的对硝基氯化苯的熔点、纯度要求很严。另外,在生产过程中,注意加强管理。例如,日本大内公司工人穿的工作服一律不用扣子,而使用尼龙搭扣。记录用笔全部装入笔套挂在脖子上,以防止扣子、笔等杂物掉入生产装置内,影响产品质量。国外的助剂产品大部分都成型造粒,以方便用户使用。拜耳公司的多彩助剂母粒

就十分有特色。

(5) 大力进行复配技术的研究和提高自动化程度。这是目前国外助剂工业的主攻课题。近年来预先配合好的助剂、聚合物分散体的用量增长较快,在某些西欧国家这类分散体已占橡胶助剂总量的 50%。国外一些公司十分注意投资对现有设备进行现代化改造。美国范德比尔特公司已投资 600 万美元,用计算机系统代替气动和电动设备。孟山都公司也将投资数百万美元,对其在欧洲和美国的 4 个促进剂工厂进行现代化改造。

2 国内橡胶助剂现状

2.1 橡胶工业概况

近年来我国 NR 和 SR 的产量和消耗量仍呈增长趋势。1994 年耗胶量为 130 万 t, 1995 年达 137 万 t, 仅次于美国、日本,居世界第 3 位,这表明我国橡胶工业的发展已达到一个新的高度。

轮胎工业是耗胶大户,由于子午线轮胎在高速下行驶具有安全、舒适、经济等优异性能,目前它已成为轮胎工业发展的必然趋势,世界上一些发达国家轮胎的子午化率已达 90% 以上。

我国轮胎子午化也有很大的发展。例如,上海轮胎集团 1994 年全年工业总产值比上年增长 12%, 全年外胎产量达 487 万条以上,其中进入美国市场的全钢载重子午线轮胎就达 15 万条。1995 年我国轮胎产量为 5571.81 万条,其中子午线轮胎为 725 万条,占轮胎产量的 13%。1996 年我国轮胎计划生产 6000 万条,比 1995 年增长 11.3%,其中子午线轮胎为 833 万条,占 14%。1996 年我国橡胶需求量为 142 万 t。在引进 11 条生产线的基础上,国外或境外一些公司如法国米其林、意大利倍耐力、美国固特异、日本普利司通、韩国锦湖、台湾正新等已在我国或拟在我国建立一些独资、合资企业。但是我国目前还未形成一个完整的子午线轮胎生产体系,

斜交轮胎产量约占轮胎总产量的 85% 以上。“九五”末期,我国橡胶消耗量将达到 190 万 t,轮胎产量预计可达 8000 万条以上,其中子午线轮胎为 2700 万条,占 35%。我国橡胶工业的发展促进了橡胶助剂工业的发展。

2.2 橡胶助剂工业近况

我国橡胶助剂工业经过几十年的努力已发展成有 4 大生产基地和 70~ 80 个中、小企业的完整行业,其生产能力及产量已完全能

够满足橡胶行业的需求。根据化学工业部“八五”规划对橡胶助剂产品结构的调整,防老剂、促进剂产品结构已有新的变化,尤其是防老剂已基本符合“八五”规划的要求。1994 年我国防老剂产量为 2.80 万 t,促进剂产量为 2.69 万 t。1995 年防老剂产量为 2.86 万 t,促进剂产量为 4.01 万 t。1996 年计划生产 6.62 万 t 橡胶助剂,其中 2.75 万 t 为防老剂,3.87 万 t 为促进剂。品种安排见表 4。

表 4 1996 年橡胶助剂生产计划安排 t

品 种	预排产量	品 种	预排产量
促进剂		D	2800
M B T	13120	4010	1000
M B T S	8390	4010N A	7100
T M T D	5040	H	200
T E T D	200	4020	800
N O B S	3620	D N P	100
C B S	5670	M B	60
D C B S	110	264	500
N A-22	50	B L E	700
T B B S	600	D F C	720
合计	38700	D B H	80
防老剂		R D	8970
A	3050	合计	27535

注:为化学工业部企业预排产量,根据会议记录整理。

从 1996 年计划安排可见,我国橡胶助剂产量能满足橡胶工业的需要,但促进剂产量略多,将使竞争更加激烈。另外,促进剂中可能产生亚硝胺毒性的一些品种如 N O B S、T M T D、T E T D 等占的比例仍较大,应尽快降低产量。

在新品种开发方面,为子午线轮胎配套的助剂的国产化工作尤为顺利。据介绍,“八五”期间由化学工业部负责组织的精细化工科技攻关项目新型橡胶助剂开发中的 21 个专题,已建成和投入运行的中试生产线有 16 条,完成中试产品 30 个,形成总产能力 3770 t,提供中试产品 688 t,产品质量达到或接近国外同类产品 80 年代的水平,初步满足了我国子午线轮胎、阻燃橡胶制品等对新型助剂的需要。当然,随着子午化率的提高,对

这类助剂的需求还将增加。

据有关部门介绍,2000 年我国橡胶助剂总需求量约 7.20 万 t,防老剂和促进剂品种需求预测见表 5。

2.3 存在问题

(1)重复建设项目偏多,有的品种能力过剩。

现在国外常用的大宗橡胶助剂品种国内都能生产,由于近年一些热销产品蜂涌而上,造成了供过于求的局面。例如,防老剂 4010N A 是一种性能优良的橡胶防老剂,发展很快,1980 年其产量仅为 61 t,1995 年达 6000 多吨。据化学工业部安排,“九五”末期国内对苯二胺类防老剂需求量为 1.44 万 t,按 4010N A 占 50%~ 60% 比例计,国内仅需 7200~ 8600 t,而目前国内总生产能力已达万

表 5 2000年我国橡胶助剂需求预测

t

项 目	需求量	项 目	需求量
促进剂		防老剂	
噻唑类	14175	萘胺类	2800
秋兰姆类	2835	对苯二胺类	14425
次磺酰胺类	11025	酮胺类	10530
二硫化氨基甲酸盐类	315	酚类	3510
胍类	2205	二苯胺类	2730
其它	945	其它	3510
合计	31500	合计	37505

吨,大大超过需求。

促进剂 D也同样因国内外需求增加而得到了发展。据不完全统计,国内装置能力达 5000t左右,实际需求(包括出口)约 3000t。因此,重复上项目,互相争市场,抢原料,争能源,造成严重浪费。这种现象再也不应持续下去了。

(2)质量参差不齐,造成市场混乱

国内现有橡胶助剂厂近 100家,既有大、中型企业,也有乡镇企业及个体户,产品质量参差不齐。最近披露的河北石家庄地区某化工厂生产出出售的促进剂 MBT、MBTS的主要成分是碳酸钙、硫黄粉。这些假冒伪劣产品,严重干扰了促进剂市场,冲击了名牌产品,危害了消费者的利益,影响了助剂工业的健康发展。

(3)“三废”污染严重

由于发展快,布点多,有些单位片面追求利润而忽视治理,造成环境污染严重,这一现象如不引起重视,后果不堪设想。

(4)新产品、新技术开发力度不够

由于助剂新产品开发周期长,费用大,目前国内在这方面花费的人力、物力明显不足。另外,生产过程中计算机应用还不够,这势必影响我国助剂工业的发展。

3 建议

橡胶助剂工业的发展是以橡胶工业为依托,因此必须满足橡胶工业不断发展的需要。

在国内市场竞争日益激烈,外商纷纷瞄准中国市场的情况下,对我国橡胶助剂工业提出如下建议:

(1)优胜劣汰,发挥大、中型企业优势,形成我国橡胶助剂生产基地。在近几年市场竞争中,要发挥一些大、中型企业如化学工业部南京化工厂、兰化公司有机厂等原材料配套管理好、效益高等特长,增强竞争能力,使产品销往国内外。

(2)根据国际发展趋势,继续深化产品结构的调整。增加次磺酰胺类促进剂和对苯二胺类防老剂的比例。开发三嗪类、二硫代磷酸盐类助剂和加工型助剂。

(3)加强复配技术和造粒技术的研究,便于我国橡胶助剂业进入国际市场参与竞争。加强生产过程自动化的研究。

(4)对现有助剂品种进行工艺改进,提高产品质量,降低消耗。坚决打击假冒伪劣产品。积极进行“三废”治理。

(5)积极与国外助剂企业交流,吸取其先进的技术与管理经验。开拓国外市场,尤其是潜力很大的东南亚产胶国的助剂市场。

参考文献

1 Esther D'. Rubber chemicals producer ways to add capacity. Chemical Week, 1996; 158(9): 33
2 Marc S. Rubber chemicals and additives adapt to changing demands. C & EN, 1994; 72(35): 11
3 有机ゴム药品. 化学经济(日), 1995; 42(10): 126

收稿日期 1996-09-03