

橡胶添加剂苯并呋咱-1-氧化物

Daniel F. Graves 著 曾泽新译 吴秀兰校

摘要 普遍称为 Benzofuroxan (BFO) 的苯并呋咱-1-氧化物已证明能降低填充炭黑的硫化胶的滞后损失 30% 以上。BFO 大概能促进弹性体和炭黑之间的键合, 导致硫化胶“佩恩效应”降低。BFO 在母炼胶混炼期间于不同温度下加入。为了最大限度地降低滞后损失, 需要高温混炼, 而且采用高比表面积 of 炭黑会更有效。镍盐会改善 BFO 和弹性体/炭黑间的反应。

引言 近 10 年来, 炭黑填充硫化胶的低应变滞后损失测量变得日益重要。在轮胎工业中, 这主要由于要着重平衡滚动阻力、牵引力和磨损性能。为达到这三者的平衡, 从事胎面配方研究者利用的两个主要参数是聚合物的玻璃化温度和炭黑/橡胶的相互作用^[1]。在大量填充时, 活性炭黑在橡胶基体中形成三维链状网络, 提高了低应变下炭黑填充硫化胶的刚性。这种炭黑网络结构是低伸张下滞后的一个主要原因。炭黑形成网络结构的程度可以根据弹性贮存模量(G')对应变的曲线测得^[2]。应变在室温下一般约为 0.01%~15%。由于炭黑网络被破坏, G' 随应变急剧下降, 就是通常所说的“佩恩效应”(Payne Effect)。

近年来已开发出新的胎面用反应性聚合物, 与普通聚合物相比, 它们与炭黑的相互作用比普通聚合物更大^[3]。聚合物与炭黑强烈的相互作用导致佩恩效应几乎完全消除。诸如撕裂强度和在某些情况下的加工性等其他性能在使用这些新聚合物时不可避免地会有所损失。炭黑和弹性体间的化学键合产生一种“炭黑凝胶”, 致使胶料在混炼过程中易碎。在改进的聚合物开发之前, 中心点放在开发添加剂上。这种添加剂在混炼期间与聚合物主链连接, 并与炭黑相互作用, 以避免生成网络。孟山都公司的产品 Nitrol^[4]在这方面是十分有效的, 但这个产品自 1980 年以后就

从市场上消失了。这些化合物称为“化学增进剂”, 因为它们增进弹性体与炭黑之间的结合。这些增进剂包括许多芳族亚硝基化合物, 例如 *N*-甲基-对-亚硝基苯胺之类^[5]。尽管这些化合物是很有效的增进剂, 但它们有毒性, 并且由于引起了炭黑凝胶的生成以及弹性体的交联, 导致胶料粘度大为增加。这些问题严重地限制了它们在商业上的应用。

在寻找 Nitrol 替代物的研究中发现, BFO 对某些弹性体是很活泼的增进剂, 还发现它可给予胶料有意义的性能, 如较低粘度等。

BFO 是闻名的化合物, 对该化合物及其制备方法的描述可见文献^[6]。在某些反应中, 它们的表现犹如邻-二亚硝基苯的衍生物(图 1), 而在另一些反应中, 它们会失去氧, 生成了苯并呋咱(BFZ), 如图 2 所示。BFZ 是挥发性大的固体, 它有浓郁的芳香气味, 混炼含 BFO 胶料时, 会出现这种气味。在我们的实验室中, 在 NR 和 SBR 填充炭黑 HAF 的胶料中 BFZ 没有产生增进剂的效果。

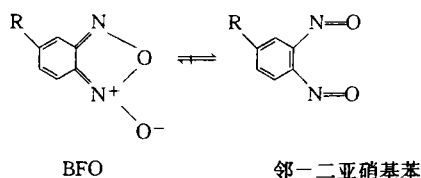


图 1 BFO 与邻-二亚硝基苯的平衡

Rehner 和 Flory^[7]曾报道 BFO 在橡胶中的影响, 发现邻二亚硝基苯在丁基橡胶中

作硫化剂时没有活性。相反,Rehner 发现对位异构体极活泼。在 1981 年,Crosby 的另一报告述及了用 BFO 作橡胶添加剂,他使用了 BFO 和 BFO 衍生物来交联丁苯橡胶和其他橡胶。

本文将讨论用 BFO 和其衍生物作橡胶添加剂的问题。

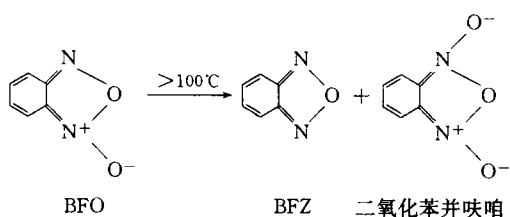


图 2 BFO 热分解生成 BFZ

1 试验

采用 Aldrich 化学公司的 BFO 和辛酸镍,按 Fah^[6]叙述的方法, BFO 衍生物是通过相应的邻硝基苯胺氧化合成的。溶聚丁苯橡胶(SSBR)从费尔斯通合成橡胶和胶乳公司取得。本研究使用的 SSBR 含 25% 的苯乙烯,12% 的 1,2-聚丁二烯,充入 37.5% 的芳烃油。SSBR 的数均分子量约为 200000。天然橡胶为 SIR20。硼酰化镍从门尼化学公司取得。所有炭黑系哥伦比亚化学公司产品。

用 65g 布拉本德密炼机或 1300g 的班伯里密炼机混炼母炼胶。BFO 与炭黑在混炼的前期加入。在 160~190℃ 下料。母炼的混炼程序见表 1。硫化剂在开炼机上加。

用 MTS830 弹性体测试装置进行动态机械性能测试。试验一般在室温和 70℃ 下进行,测试条件为:预负荷 4.54kg,应变 7%,频率 10Hz,受力方式为拉伸。测试试样做成圆柱形,其高度为 19mm,直径为 21mm。使用 RDA-700 型流变仪在室温和 10Hz 下测定剪切应变曲线。RDA 试验试样也是圆柱形的,其高度 15mm,直径 9mm。

表 1 BFO 胶料混炼程序

时间, min	投入密炼机
0	生胶
0.5	1/2 炭黑+BFO
1.5	1/2 炭黑+干填料
3.0	油
6.0	卸料(160~180℃)

2 结果与讨论

2.1 胶料滞后和粘度的下降

使用 BFO 代替孟山都的 Nitrol[N-(2-甲基-2-硝丙基)-4-亚硝基苯胺]作化学增进剂,第一个例子是用于 100% 天然橡胶越野轮胎胎面胶料中,见表 2。表 3 给出这些胶料物理性能测试结果。孟山都流变仪最小转矩表明使用 BFO 明显地降低胶料粘度,暗示出它的潜在的塑解作用。回弹性、费尔斯通屈挠试验和 MTS 测量值表明,与对比胶料和使用 Nitrol 的胶料比较,使用 BFO 大大降低了滞后损失。 $\text{tg}\delta$ 对比胶料降低 30%。然而,采用这个配方降低了撕裂强度。

表 2 BFO 用于越野轮胎胎面的配方 份

配合剂	对比	Nitrol	BFO
天然橡胶	100	100	100
炭黑 N220	39	39	39
白炭黑 Hisil 233	21	21	21
氧化锌	4	4	4
硬脂酸	3.5	3.5	3.5
树脂	6	6	6
抗氧剂	3	3	3
增进剂 Nitrol	—	0.6	—
增进剂 BFO	—	—	1.0
防焦剂 PVI	0.15	0.15	0.15
促进剂 TBBS	0.75	0.75	0.75
硫化树脂	1.5	1.5	1.5
硫黄	2.6	2.6	2.6
合计	181.5	182.1	182.5

表 4 给出了在含 60 份 N351 炭黑的 SSBR 配方中使用 BFO 和其 6-甲氧基衍生物的轿车轮胎胎面研究的数据。采用 6-甲氧基衍生物是因它降低了挥发性。在此情况下,

使用BFO胶料的撕裂强度下降不很大,而 $\text{tg } \delta$ 降低20%。也发现含BFO胶料的炭黑结合胶相当高。这种增进剂作用的另一特点是降低了低应变(邵尔A型硬度)下的定伸应力,提高了高应变下的定伸应力。当填充炭黑的硫化胶使用有效的化学增进剂时,几乎总是观察到这种效应。硬度降低是炭黑网络减少的结果。

表3 BFO用于越野轮胎胎面的性能

	对比	Nitrol (0.6)	BFO (1.0)
孟山都流变仪数据(150℃)			
t_{s2}, min	7.4	7.7	8.7
t_{90}, min	21.3	21.3	19.8
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	0.98	1.08	0.74
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	4.14	4.14	4.04
门尼粘度 $ML(1+4)100^\circ\text{C}$	64	72	49
邵尔A型硬度(23℃),度	72	71	71
环形应力-应变(23℃)			
300%定伸应力,MPa	13.2	13.4	16.6
拉伸强度,MPa	17.7	27.1	19.8
扯断伸长率,%	391	368	352
环形撕裂(100℃), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	97.7	96.7	75.8
回弹值(23℃),%	39.5	42.0	51.0
费尔斯通屈挠(113.5kg)			
变形,%	8	8	10.7
运行温度,℃	170	155	132
MTS试验(7%应变,23℃)			
K' ,MPa	10.27	11.72	8.76
K'' ,MPa	1.9	1.69	1.13
$\text{tg } \delta$	0.185	0.175	0.129

2.2 混炼研究

业已观察到,如果含BFO的母炼胶混炼时温度不超过160℃,滞后损失不大,因此,提出改变混炼时间和温度的研究。对比胶料和含1份BFO的胶料于65g容量的布拉本德密炼机中分别在100,150和190℃的温度混炼2.5,6.0,10和15(只对100℃)min。使用热电偶探测器在混炼结束时测定每批胶的温度。硫化剂在开炼机上用同样的混炼方法加入。

表5给出了本试验所用的基本配方。测

定各批混炼胶的流变仪数据、回弹值和MTS数据以及用HPLC(高压液相色谱)分析母炼胶中剩余的BFO和BFZ的百分率。所测数据列于表6。

表4 轿车轮胎胎面采用BFO和甲氧基BFO的性能*

	对比 (无增进剂)	BFO (1份)	甲氧基 BFO (1份)
孟山都流变仪数据(150℃)			
t_{s2}, min	14.3	16.3	16.4
t_{90}, min	23.3	22.3	23.2
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	1.13	1.20	0.96
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	4.26	4.23	4.16
门尼粘度 $ML(1+4)100^\circ\text{C}$	62	72	59
邵尔A型硬度(23℃),度	60	57	58
环形应力-应变(23℃)			
300%定伸应力,MPa	11.0	14.2	12.5
拉伸强度,MPa	16.4	14.8	15.0
扯断伸长率,%	399	311	345
环形撕裂(100℃), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	25.7	24.0	25.7
MTS试验(7%应变,23℃)			
K' ,MPa	6.55	6.21	6.41
K'' ,MPa	1.36	0.99	1.08
$\text{tg } \delta$	0.207	0.160	0.168
炭黑结合胶,%	19.6	36.0	28.2
回弹值(23℃),%	43	51	49

* SSBR 100;HAF 63;填充油 37.5;氧化锌 5;硬脂酸 1.5;促进剂 TBBS 1;硫黄 1.8。

表5 混炼研究的配方 份

配合剂	对比	BFO
SSBR(37.5份油)	137.5	137.5
炭黑 HAF	63	63
氧化锌	1.6*	1.6*
硬脂酸	4.0*	4.0*
BFO	—	1.0
硫黄	3.83	3.83
促进剂 TBBS	1.0	1.0
合计	210.93	211.93

* 可能有误,应为氧化锌 4.0,硬脂酸 1.6——译注。

图3示出在相同的混炼条件下,与对比胶料的比较,不同温度下的 $\text{tg } \delta$ 下降率与混炼时间的关系曲线。为使胶料的滞后损失比

无 BFO 的对比胶料降低 20%，在温度 100℃ 下，需 15min。在 120℃ 下，2.5min 后，几乎所有原来的 BFO 仍存在母炼胶中，经检测气味很小。BFO 在 15min 后大幅度降低，BFZ 量增加。

表 6 采用 BFO 胶料的混炼时间-温度研究

	1	2	3	4	5	6	7
温度,℃	100	100	150	150	150	190	190
卸料温度,℃	127	138	155	160	165	180	190
混炼时间,min	2.5	15	2.5	6	10	2.5	6
母炼胶中 BFO*, %	0.4000	0.1500	0.1900	0.0085	0	0	0
母炼胶中 BFZ, %	0.014	0.058	0.026	0.072	0.073	0.062	0.090
对比胶 $\text{tg}\delta$	0.230	0.216	0.219	0.218	0.211	0.219	0.222
W/BFO $\text{tg}\delta$	0.220	0.173	0.189	0.156	0.157	0.161	0.145
$\Delta\text{tg}\delta, \%$	-4.0	-19.9	-13.7	-28.4	-25.6	-26.5	-34.7

* 母炼胶原 BFO 的用量为 0.47%。

在 150℃ 下混炼 6 和 10min 以及在 190℃ 下的所有胶料，残余的 BFO 可以忽略，而 BFZ 量相当大。业已发现，在 190℃ 下混炼 6min 时，对 SSBR 增进剂效果最佳， $\text{tg}\delta$ 比对比胶料下降 35% 之多。在这些条件下，BFO 已全部耗尽，留下唯一可检测出的副产物 BFZ。

这主要可能是由于 N660 和 N990 在硫化胶中并未形成前面所述的网络之故^[9]。图 4 给出在一典型的 SSBR 胎面胶配方中，不同类型炭黑胶料随 BFO 的 6-甲基衍生物 (MBFO) 用量增大，其 $\text{tg}\delta$ 的变化情况。母炼胶在小型布拉本德密炼机内混炼 6min 后，

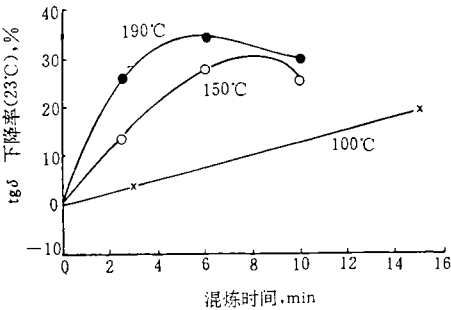


图 3 在 65g 布拉本德密炼机中 $\text{tg}\delta$ 变化率 (23℃) 与混炼时间的关系
和相同条件下混炼的对比胶料的比较;
温度为: ×—100℃; ○—150℃; ●—190℃

2.3 炭黑的影响

最初，研究 BFO 仅使用高补强的炭黑如 N220 和 N330，主要因为这些是胎面级炭黑。使用如 N660 之类低补强炭黑时，增进剂的作用减弱，用炭黑 N990 时，作用完全消失。

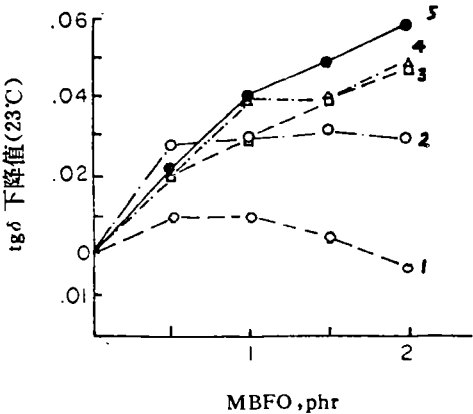


图 4 炭黑类型对含 MBFO 胶料 $\text{tg}\delta$ 下降的影响
(该图示出 23℃ 下 $\text{tg}\delta$ 的变化与 MBFO 用量的关系，
SSBR 配方中采用不同类型炭黑，180℃ 下在 65g
容量布拉本德密炼机中混炼。)
1—MT N990; 2—SRF N660; 3—ISAF N220;
4—HAF N339; 5—SAF N110

在 180℃ 卸料。填充炭黑 N110 的胶料的 $\text{tg}\delta$ 下降最大。如图 5 所示。填充炭黑 N339 的胶料，添加 2 份 MBFO 的增进剂效果最好。在用量超过 2 份时，可能由于在佩恩效应消除

后,因BFO塑解作用产生过多的断链而增进效果变差。链端数增加,会引起在动态机械性能测量条件下的滞后损失增加。

图6给出BFO胶料和含N339炭黑对比胶料的应变曲线。从图中可见,BFO大大降低了硫化胶的佩恩效应。

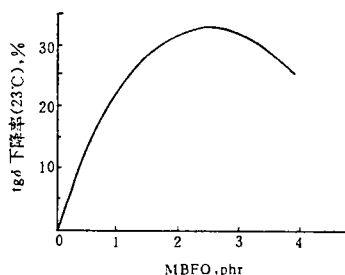


图5 填充炭黑N339的SSBR胶料中添加剂MBFO用量对23℃下 $\text{tg } \delta$ 的影响

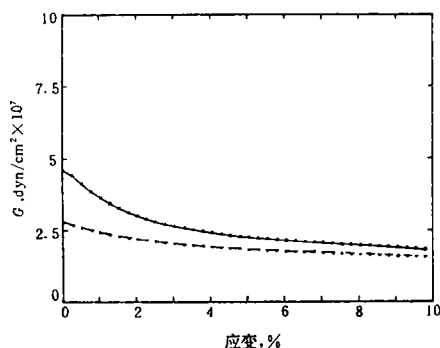


图6 含炭黑N339的SSBR胶料中用与不用BFO时的RDA-700型流变仪应变曲线(在23℃和10Hz频率下测量值)

△—对比胶料;▽—含1份BFO胶料

2.4 过渡金属盐的影响

当少量可溶性镍化合物加入含BFO母炼胶时,未观察到增进剂增进作用提高。然而注意到在182℃卸料时,热母炼胶没有BFZ的特殊气味。业已发现,当含BFO胶料在100℃以上温度加热时,可溶性的镍化合物减少BFZ形成,也已证明BFZ不与金属盐直接反应。

表7给出含BFO和两种镍盐的SSBR胶料配方。使用辛酸镍和硼酰化镍0.67份。在加BFO和炭黑前,金属盐与聚合物混炼0.5min。在约180℃卸下母炼胶。含镍盐胶料与仅含BFO胶料比较,气味小得多。表8表明,添加镍盐的胶料混炼时,产生的BFZ少得多。表8也示出含镍盐胶料的几个其他有趣的特征。添加BFO(和其他增进剂)胶料的扯断伸长率和撕裂强度始终是下降的,这似乎与聚合物和炭黑很强的化学连接和分子量的降低(在加BFO的情况下)有关。然而,当镍盐与BFO同时使用时,扯断伸长率和一些情况下热(高温)撕裂性能被保持,而又不降低增进剂的作用。

未填充的SSBR与BFO和BFO/Ni反应试验表明,镍盐在混炼期间实际上抑制了聚合物交联。纯SSBR胶用1.0份BFO在150℃的布拉本德密炼机处理,产生34%凝胶,而用0.67份硼酰化镍(NBA)时仅产生6%凝胶,分子量下降5%。然而聚合物和炭黑之间的反应不会被镍盐减弱,这可由填充硫化胶的 $\text{tg } \delta$ 降低和回弹性提高来证明。添加镍盐降低BFZ生成的机理尚不清楚。

表7 添加BFO和镍盐的胶料配方 份

	A	B	C	D
SSBR(充37.5份油)	137.5	137.5	137.5	137.5
炭黑N339	63	63	63	63
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
BFO	—	1.64	1.64	1.64
辛酸镍	—	—	0.67	—
硼酰化镍	—	—	—	0.67
促进剂TBBS	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.8	1.8	1.8	1.8
合计	209.8	211.44	212.11	212.11

2.5 轮胎成型

实验室制备用BFO/Ni改进的胎面胶制成轿车轮胎(P175/80R13)。采用一种典型的SSBR胎面胶配方,如1.64份BFO和0.5

份辛酸镍。用 13.6kg 容量的班伯里密炼机按前述的顺序和温度进行混炼。

表 8 添加 BFO 和镍盐的胶料性能

	A	B	C	D
回弹值(23℃),%	46	50	51	51
门尼粘度 ML(1+4)100℃	69	74	62	64
环应力-应变(23℃)				
300%定伸应力,MPa	10.2	11.1	11.9	11.3
拉伸强度,MPa	17.1	16.1	19.0	17.0
扯断伸长率,%	431	386	435	413
环形撕裂(100℃),kN·m ⁻¹	63.7	38.5	56.0	56.4
MTS 试验(应变 7%,23℃)				
K',MPa	6.83	6.21	6.21	6.34
K'',MPa	1.49	1.14	1.11	1.14
tgδ	0.2180	0.1830	0.1790	0.180
母炼胶中 BFO 含量,%	—	0	0	0
母炼胶中 BFZ 含量,%	—	0.08	0.0320	0.059

表 9 添加 BFO/Ni 的胎面胶的性能

	对比 (无增进剂)	BFO/Ni (1.64/0.5)
孟山都流变仪(150℃)		
t _{s2} ,min	14.5	14.5
t ₉₀ ,min	27.0	26.5
M _L	9.5	7.4
M _H	32.6	31.6
门尼粘度 ML(1+4)100℃	76	61
环应力-应变(23℃)		
300%定伸应力,MPa	13.3	12.2
拉伸强度,MPa	19.2	17.5
扯断伸长率,%	403	392
回弹值(23℃),%	46	51
邵尔 A 型硬度(23℃),度	63	61
MTS 试验(应变 7%,70℃)		
K',MPa	5.45	4.97
K'',MPa	0.91	0.57
tgδ	0.168	0.115
环形撕裂(100℃),kN·m ⁻¹	29.4	19.4
滚动阻力下降,%	对比标准	7.6
转向系数变化,%	对比标准	0
自回正力矩变化,%	对比标准	0

胎面胶料的性能列于表9,从中可见门尼粘度下降了15点,300%定伸应力略有降低。tgδ下降了31%,这与在单鼓测力计上测得

的轮胎的滚动阻力下降7.6%相对应。未观察到转弯侧向力或自回正力矩的变化。

2.6 反应机理

有关 BFO、聚合物和炭黑之间的复杂反应知之不多。但是, Kjeldahl 氮分析已确定,约20%~30%BFO 连接到聚合物主链上。也已了解到,有相当一部分 BFO 经过失氧转化为 BFZ。

据推测,一些可能是与炭黑的反应,在本质上是自由基反应,因为在聚合物反应产物和含 BFO 模拟化合物中通过电子旋转共振仪(ESR)已观察到强的硝酰基信号。BFO/角鲨烯反应产物的 ESR 谱图见图7。

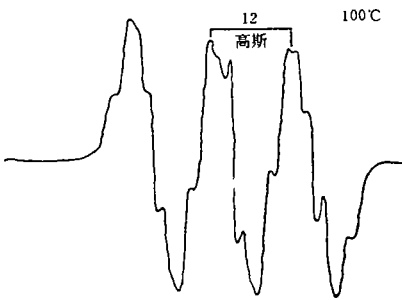


图7 在100℃下测出的 BFO 和角鲨烯反应产物的 ESR

(调制频率100Hz;磁场调节3180G;扫描范围80G;调幅0.125G;微波功率5.0mW;微波频率8.969GHz)。

某些弹性体被 BFO 断链的机理也不很清楚。用亚硝基苯使聚异戊二烯断裂的情况,Tanaka 和 Makoto^[11]已报道过。他们的反应方案包括2mol 亚硝基苯导致不稳定环状中间物产生。该中间产物重排形成高活性的硝酮,也裂解聚合物主链上的碳-碳键。他们也观察到硝酮进一步与其他双键反应导致链支化。BFO/聚异戊二烯的反应可能涉及一个类似的过程。在 BFO/聚合物混合物中同时观测到断链和交联的事实与上述机理一致。如这种活泼的硝酮中间体形成,它也能迅速与炭黑相互作用导致结合胶增加,佩恩效应降低。在这种情况下,官能团应在链端,从而使

其结合到炭黑表面上。其他裂解产物能在混炼期间与聚合物主链激烈反应产生接枝而封闭另一链端。

用BFO化学改性弹性体时产生的炭黑-聚合物键的增加,减少了炭黑网络形成量,从而降低硫化胶滞后损失。但是,较强的炭黑-聚合物键也降低了撕裂强度。从“炭黑对硫化胶性能的影响”^[12]一文来看,Medalia讨论了橡胶伸张时炭黑聚集体束的形成。该文援引了用电子显微镜得到的直接证据:在裂纹端炭黑偏离撕裂延伸方向汇聚。Medalia认为,这些聚集体在橡胶伸张过程中汇聚,而且应存在一聚合物-填充剂之间强键的最佳量,使聚集体束的强度最大。文章指出,“如果聚合物-填充剂键太多,则填充剂表面完全被紧密的结合胶层所遮盖,阻止了填充剂粒子间的紧密接触,这样降低了汇聚体的强度。”BFO产生如此多聚合物-炭黑键,以致于撕裂强度被这种历程所减弱是可能的。镍盐与BFO一起使用似乎恢复了某些高撕裂强度所必须而又不会干扰降低佩恩效应过程的机理。

3 结论

从本研究可以得出下列具体结论:

水基硅橡胶防水涂料生产技术

水基硅橡胶防水涂料生产技术以水基硅橡胶乳胶为基础,精选其它材料配制而成。把它涂布于物体表面,即能在室温下很快形成连续的整体防水膜。该膜延伸率最高可达1800%,最低也可达800%,有突出的耐基层变形及开裂的能力;抗渗压力达1MPa,是目前其它防水涂料的10倍;与水泥砂浆的粘结力达0.4MPa,可方便地在其上面粘贴水泥砂浆保护层或瓷砖,并可在潮湿基础上施工;与

(1)如果采用适当的混炼方法,BFO可能是降低炭黑填充硫化胶滞后损失的十分有效的化学增进剂。为获得增进剂的增进效果,需要高温混炼($>160^{\circ}\text{C}$)。

(2)当BFO加热至 100°C 以上时,生成一种带气味的副产物苯并呋咱(BFZ)。这种气味在含BFO的胶料中很明显。

(3)BFO的功能在于减少含高比表面积高填充量炭黑胶料中形成的炭黑网络结构。胶料添加BFO时,总可观察到炭黑结合胶的增加。BFO使聚合物与炭黑偶联的机理还不清楚。

(4)BFO对聚异戊二烯橡胶和高苯乙烯溶聚丁苯橡胶是一种有效的塑解剂。尽管观测到既有交联又有断链,但是胶料门尼粘度的大大下降表明,断链占优势。

(5)可溶性镍化合物,如辛酸镍、改进BFO、聚合物和炭黑之间的反应,这样可以产生较少的BFZ,从而减少异味。镍盐也可以减少BFO对硫化胶撕裂强度和扯断伸长率的不利影响。

参考文献(略)

译自《Rubber Chemistry and Technology》。

66[1], 61~72(1993)

金属、木材等常用建筑材料都有良好的粘结性;耐老化;无毒、无味、不燃、无腐蚀性,可广泛用于新旧建筑的地下室、卫生间、屋顶及各种贮水建筑物的防水、防渗漏施工和修补。新建年产100吨的车间,设备及厂房投资10万~15万元,流动资金20万元,主要设备为胶体磨,需厂房 50m^2 ,工人4~6人。生产成本每吨9000元,售价13800元左右,年产值138万元,年利税48万元。无三废排放。

(摘自《中国化工报》)