

我国橡胶助剂的现状及发展趋势

钱伯章

(上海擎誓贸易公司 金秋石化科技传播工作室,上海 200127)

摘要:概述我国橡胶助剂的现状、存在问题及研究进展。我国橡胶助剂存在品种少、结构不合理、生产技术落后、环保意识淡薄等问题;我国橡胶防老剂工业关键应提升中间体的合成技术以及助剂复配与造粒技术;国内企业应加大新产品的开发力度,实现产品系列化、多功能化、精细化等,满足不断增长的需求。

关键词:加工助剂;防老剂;促进剂

中图分类号:TQ330.38⁺2/4/5/7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)08-0507-05

1 我国橡胶助剂的现状

橡胶加工助剂与防老剂、促进剂等组成整个橡胶助剂体系。目前国内橡胶助剂生产企业有 200 余家,年产能力约 15 万 t,产量约 14 万 t;生产能力在千吨以上的企业约 60 家,全行业年工业总产值 2.2 亿元,年出口量约 1 万 t。表 1 示出了近几年我国主要橡胶助剂的产量^[1]。

1.1 加工助剂

橡胶加工助剂主要包括增塑剂、增粘剂、分散剂、均匀剂、软化剂、脱模剂等,虽然产量只占橡胶助剂总产量的 10%,但品种多、用途广,是橡胶助剂行业最具发展潜力的领域。加工助剂的生产技术和原料来源并不困难,关键是要了解橡胶行业尤其是轮胎行业的发展态势及制备过程中的实际需求,有针对性地进行开发与生产。我国子午线轮胎的迅速发展为橡胶加工助剂提供了广阔的市场空间,今后国内企业应加大新产品的开发力度,实现产品系列化、多功能化、精细化等,满足国内不断增长的需求。

(1)增塑剂

目前国内增塑剂主要生产品种为增塑剂 A,它是饱和与不饱和脂肪酸锌皂为主要成分的混合物。山西省化工研究院开发的增塑剂 A-256 和北京中橡科达橡胶材料有限公司开发的物理增塑剂 Z-210E 都非常适合在开炼机中使用。国内使用的塑解剂 SJ-103 为五氯硫酚、活性剂和分散

表 1 近几年我国主要橡胶助剂的产量 万 t

项 目	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2002 年
防老剂 A	0.25	0.28	0.31	0.19	0.20
防老剂 D	0.20	0.21	0.23	0.05	0.04
防老剂 RD	0.90	1.05	1.10	0.92	1.02
防老剂 BLE	0.10	0.13	0.15	0.22	0.24
防老剂 4010NA	0.60	0.95	0.86	1.30	1.32
防老剂 4020	0.13	0.27	0.20	0.62	0.65
酚类及其它防老剂	0.51	0.60	0.63	0.50	0.53
小计	2.69	3.49	3.48	3.80	4.00
促进剂 M	1.60	1.90	1.84	2.10	2.12
促进剂 DM	0.74	0.79	0.73	1.50	1.57
促进剂 CZ	0.52	0.51	0.55	1.17	1.21
促进剂 NOBS	0.37	0.31	0.34	0.62	0.66
促进剂 NS	0.05	0.05	0.08	0.25	0.31
促进剂 D	0.15	0.16	0.17	0.15	0.16
促进剂 TMTD	1.00	0.63	0.84	0.89	0.91
其它促进剂	0.07	0.08	0.09	0.42	0.44
小计	4.50	4.43	4.64	7.10	7.38
防焦剂	0.08	0.10	0.12	0.10	0.12
不溶性硫黄	0.30	0.40	0.60	0.86	0.89
加工助剂及其它	1.72	2.00	1.88	1.80	1.85
小计	2.10	2.50	2.60	2.76	2.86
橡胶助剂总计	9.29	10.42	10.72	13.66	14.24

剂的混合物,因其含有氯元素而在国外受到限制。值得注意的是塑解剂 DBD(化学名称为 2,2'-二苯甲酰胺二苯基二硫化物),它在高温下具有高效增塑作用,如拜耳公司开发的 Renacit 11/WG 即为塑解剂 DBD、活性剂和蜡的混合物,可在开炼机或密炼机中使用。

(2)增粘剂

增粘剂的品种非常多,其中有许多产品能在国内大量生产与应用。但长效、高效增粘树脂在

作者简介:钱伯章(1939-),男,江苏南通人,上海擎誓贸易公司高级工程师,从事石油化工技术、经济信息调研和传播工作。

国内的开发还处于起步阶段,目前每年需进口相当数量的 Koresin 树脂(被誉为“超级增粘树脂”)。近年来北京橡胶工业研究设计院开发出新型增粘剂 TKM 系列产品,它们都是对烷基苯酚-甲醛树脂,其性能可与 Koresin 树脂相媲美。

(3)分散剂

目前国内主要使用的分散剂有 T-78 和 FS-97 等品种,它们都是合成界面活性剂的金属皂基混合物。分散剂 Struktol WB-212 为高分子脂肪酸酯与中等活性填料的混合物,分散剂 W33 为天然脂肪酸与其酯化物和皂化物的混合物,它们都是比较有发展前景的品种。山西省化工研究院开发的分散剂 FS-298 和 BF-298 等,其成本较低,使用效果良好。

(4)均匀剂

目前国内均匀剂使用量较大的品种是德国 Schill+Seilacher 公司生产的 Struktol 40MSF 和 60NSF,它们都是将不饱和芳香烃单体、环烷烃单体和脂肪烃单体经热聚制得,或是将芳香烃树脂、环烷烃树脂和脂肪烃树脂按一定比例融为一体后再进行造粒而得到的。

1.2 防老剂

防老剂主要包括对苯二胺类、酮胺类、苯胺类、二苯胺类和酚类。2002 年世界对苯二胺类防老剂所占的比例已超过 50%,酮胺类接近 30%,苯胺类在 10%以下,酚类约为 10%。

我国橡胶防老剂在近 10 年内取得了很大进步,已有对苯二胺类、喹啉类、二苯胺类、萘胺类、亚磷酸酯类等 20 余个品种,形成了较为完整的生产体系,基本上能够满足我国橡胶工业的需求。

在产品结构中,对苯二胺类防老剂的所占比例正不断提高,特别是性能优良的防老剂 4020 的产量在增大,生产企业已由原来的南京化工厂一家发展到现在的 4~5 家(如山东圣奥化工公司、安徽铜陵有机化工厂、泰安飞达助剂公司),已形成规模化生产。目前我国防老剂产量最大的品种是 4010NA 和 RD,占防老剂总产量的 70%。

1.3 促进剂

促进剂主要包括噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、胍类和二硫代氨基甲酸盐类。近年来我国次磺酰胺类促进剂所占比例略有上升,约占促进剂

总产量的 13%;而噻唑类促进剂的产量仍居首位,约占 36%^[2]。

由于仲胺类促进剂 NOBS 在硫化过程中会产生具有致癌性的亚硝胺物质,在国外特别是在发达国家已基本被淘汰。我国促进剂 NOBS 的产量仍为次磺酰胺类促进剂的 30%左右,而不产生毒性亚硝胺的促进剂 NS(N-叔丁基苯并噻唑次磺酰胺)作为促进剂 NOBS 的主要替代品已形成较大的生产能力,虽然消耗量较小,但发展态势良好。为了满足浅色制品的发展需要,耐黄变的促进剂(如亚磷酸酯类)的开发已引起人们的极大关注。

我国促进剂年生产能力近万吨的企业有山东单县有机化工厂、天津有机化工一厂、浙江永嘉县化工厂、湖南株洲天成化工公司、河南鹤壁助剂一厂等。

2 我国橡胶助剂存在的问题

(1)品种少,结构不合理。我国噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类促进剂分别有 2,4 和 2 种,而发达国家分别有 11,14 和 12 种;我国对苯二胺类和喹啉类防老剂分别有 5 和 3 种,而发达国家分别有 20 和 9 种。可见我国橡胶助剂的主要品种与发达国家相比相差甚远,说明我国橡胶助剂的精细化程度不高。

1998 年世界促进剂构成比:次磺酰胺类 54.8%,噻唑类 28.6%,秋兰姆类 16.6%;而我国分别为 16.3%,39.6%和 9.3%。世界防老剂构成比:对苯二胺类 45.5%,喹啉类 21.2%,萘胺类 0;而我国分别为 26.3%,26.4%和 12.0%。可以看出,我国次磺酰胺类促进剂和对苯二胺类防老剂的构成比明显低于世界平均水平,而工业发达国家的次磺酰胺类促进剂和对苯二胺类防老剂则分别占促进剂总量和防老剂总量的 60%~70%,我国与之相比差距更大。另一结构不合理之处在于防老剂与促进剂的产量比颠倒。1998 年世界发达国家的防老剂与促进剂产量比为 1.57,而我国仅为 0.6,这显然不符合现代橡胶工业的发展要求。

(2)生产技术落后。我国橡胶助剂总体水平较为落后,尤其是在原料和中间体的配套方面与

世界发达国家相比还有一定差距。对于生产技术难度较大的对苯二胺类防老剂,国内仅有少数厂家进行生产;而生产技术难度相对较小的防老剂却遍地开花,盲目上马。目前发达国家均采用连续加氢还原法或硝基苯和苯胺缩合的清洁工艺来生产防老剂 4010NA 和 4020 的中间体对氨基二苯胺,而我国主要采用间歇法硫化碱还原甲酰苯胺法进行生产,所得产品杂质含量大,严重影响后续防老剂的产品质量,且污染环境。

国外防老剂的主导产品为 4020,由于我国的生产技术落后,其成本远远高于国外产品,且质量较差。国外促进剂的主导产品为 NS;在我国,原料叔丁胺困扰助剂行业许多年,近年来虽然取得一定的突破,但在成本等方面仍与国外产品有一定差距,还有待进一步改进。我国大部分助剂生产企业的年产能力在千吨左右,而国外主要助剂生产企业均可达到万吨级规模,因此国内橡胶助剂要形成规模化生产还任重道远。

(3)环保意识淡薄。国外发达国家已停止使用具有致癌性的萘胺类防老剂和以仲胺为原料的促进剂(如 NOBS 和 DIBS 等)。我国萘胺类防老剂仍占有一定比例,次磺酰胺类促进剂的主导产品仍为 NOBS。

我国橡胶助剂生产企业的规模普遍较小,没有处理“三废”的经济实力和技术水平,盲目生产,对环境造成很大的危害。目前国家尚无相应的法规出台,因此大量具有毒性的橡胶助剂产品还在使用之中。为了避免粉尘污染,发达国家将需要造粒的产品全部进行造粒,而我国仅有少数厂家对少数产品进行造粒等处理。

3 我国橡胶助剂的开发动向

河南省沁阳市天益化工有限公司开发出以复合新癸酸和氢氧化钴为原料,经一步皂化合成新癸酸钴的生产工艺,并研制出新型橡胶粘合增进剂癸酸钴 RCO-1。该产品经河南省分析测试中心检测和风神轮胎股份有限公司应用表明,各项技术指标均符合 Q/QTH 01—2003 标准要求,其质量达到国外同类产品水平。

福建省晋江市伟阳精细化工研究所研制的白色橡塑低温发泡剂 LCD 已通过中国科学院、中国

化工标准化研究所等有关机构的专家鉴定,并获得福建省科技成果创新奖。该产品色泽纯白,不易老化,不会产生色变、色差,完全可以替代国外同类产品。另外,该研究所还成功地开发出具有无铅、无镉、抗氧化、耐老化、抗紫外线、不变色、环保等特点的多功能 PVC 稳定剂。

青岛恒昌化工股份有限公司与四川大学合作开发的对氨基苯酚生产线已于 2001 年投产,该生产线采用硝基苯锌粉还原新工艺,生产能力为 $2\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,具有设备投资少、生产过程无污染、产品质量稳定、成本低等特点,在生产对氨基苯酚的同时还可生产氧化锌,是一项值得推广的新工艺^[3]。

福州大学材料科学与工程学院以松木、稻草等为原料,在 1,4-丁二醇水溶液中蒸煮 1~3 h 后分离反应产物而得到固体纤维素与高沸醇木质-丁二醇溶液。采用加水沉淀法从反应混合液中分离出橡胶添加剂高沸醇。由松木提取的高沸醇木质素的灰分质量分数为 0.006,而由传统造纸黑液制得的木质素磺酸钙的灰分质量分数为 0.214。高沸醇溶剂法是一种节能、无污染的制备纤维素与木质素的理想方法。高沸醇木质素具有较高的反应活性,可与甲醛反应,形成木质素改性树脂。添加高沸醇木质素改性树脂可改善 NBR 胶料的物理性能,其改性效果优于木质素磺酸盐改性树脂。高沸醇木质素为新型橡胶添加剂,具有广阔的应用前景。

江苏省无锡市申锡化工厂与有关单位联合研制出三亚磷酸酯新产品,该产品具有耐热、抗氧化、无污染的特性,且无味、无毒,适用于 NR、SR 和塑料,特别适用于 SBR,可用作稳定剂,对橡胶在加工期间的热老化和氧化具有防护作用。

中石化上海高桥石化公司精细化工厂的有机过氧化物系列产品中试装置投产成功,可生产双(叔丁过氧异丙基)苯(简称 BIPB)产品,生产能力为 $300\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。BIPB 是目前国际上较为流行的一种新型橡塑交联剂,可提高橡塑产品的强度而不会产生较大的刺激性气味,其用量也仅为原交联剂的 $2/3$ ^[2]。

河南省濮阳市蔚林化工有限公司与日本大内新兴化学株式会社和日本国株式会社明成商社会

资成立濮阳蔚林大内化工有限公司,该公司将采用日本大内新兴化学株式会社的橡胶助剂化学合成技术、产品造粒成型工艺和环保技术以及工程管理规范,同时借助日本大内新兴化学株式会社的品牌优势和明成商社的国际营销网络,生产噻唑类和次磺酰胺类促进剂,生产能力为 $3\,500\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。一期投资为 250 万美元,注册资金为 180 万美元,蔚林化工有限公司占 51% 的股份,日本大内新兴化学株式会社和明成商社分别占 44% 和 5% 的股份^[4]。

4 橡胶防老剂的发展趋势

4.1 防老剂 4020 和 4010NA

尽管我国橡胶防老剂工业存在诸多问题,但发展前景依然看好。据中国橡胶工业协会助剂专业委员会预测,2005 年我国轮胎生产将消耗防老剂 3.6 万 t,加上其它制品的消耗量,2005 年我国橡胶防老剂的需求量将达到 4 万 t。

世界橡胶防老剂的发展趋势是扩大生产装置规模,国外一些跨国公司早已开始调整生产布局,减少生产布点,通过提高单套装置能力来提高总体生产规模,实现规模效益。多年来,我国橡胶防老剂主导产品 4010NA 和 4020 的生产能力为 $2\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,主要生产企业采取重复建设新生产线的方法来扩大生产能力。

我国橡胶防老剂工业关键应提升以下技术。

(1)防老剂 4020 的合成技术。防老剂 4020 与 4010NA 相比,其挥发性低,耐水抽出性高,毒性小,不刺激操作者,适用于浅色橡胶。国外橡胶防老剂消耗量最大的品种是 4020,而我国则是 4010NA。近年来,随着生产工艺的不断改进,防老剂 4020 的生产规模在扩大,市场价格也逐渐接近 4010NA,在国内有取代 4010NA 的趋势。我国橡胶助剂“十五”规划显示,2005 和 2015 年防老剂 4020 的需求量分别为 0.88 万和 2.5 万 t。而目前我国防老剂 4020 的合成技术落后,导致产品质量较差,生产成本较高。国内防老剂 4020 的关键问题在于合成催化剂落后,今后要加快开发先进的合成工艺。

(2)中间体的合成技术。防老剂 4020 和 4010NA 的中间体是对氨基二苯胺。1998 年美

国成功开发出硝基苯法清洁工艺合成对氨基二苯胺,不仅成本低,而且减少污染 90% 以上。而另一重要中间体为甲基异丁基酮,我国基本上依赖进口,2002 年的进口量高达 20 609 t,由于进口价格高,在很大程度上影响了我国防老剂 4020 的生产。因此,国内应加大中间体合成技术的开发力度。

(3)助剂复配与造粒技术。复配主要是借助物理混合与包覆,使几种助剂按一定比例混为一体,充分发挥助剂的复配效果。另外,制备多种预分散体也可给橡胶加工工艺带来方便。助剂造粒是近年来的一大热门话题,目前国外有各种各样的粒型,如微粒型、粒状或棒状、预分散胶粒、锭型、薄片状、微胶囊包裹状等,而我国对助剂造粒的研究才刚刚开始,还存在较多的问题。

目前在我国橡胶防老剂的产品结构中,国外早已淘汰的萘胺类防老剂尚有一定市场,应尽快彻底关闭其生产装置。国外企业为提高竞争力而不断开发新产品,如拜耳公司开发的非污染型防老剂 AFS,美国尤尼罗伊尔公司开发的三嗪结构防老剂 TAPDT,斯洛伐克开发的新型对苯二胺类防老剂 SPPD,这些产品都是顺应世界发展“绿色轮胎”潮流而诞生的,国内应加快这方面的开发速度。

4.2 防老剂 RD

防老剂 RD 中的有效成分为 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的二、三、四聚体,二聚体的耐老化性能较好。如果防老剂 RD 中的二聚体含量较小,胺类杂质含量较大,则产品在使用过程中易喷霜,耐屈挠龟裂性变差。通常认为,二聚体是防老剂的主要有效成分,其质量分数最小应达到 0.25,国外一些防老剂 RD 的二聚体质量分数可以超过 0.50^[5]。

传统的生产工艺是以酸性物质为催化剂,使苯胺与丙酮缩合制成单体,再进行聚合反应。由于合成的单体中存在较多苯胺,且不易分离,在进一步聚合时产品杂质多,使产品内在性能显著下降,而且在生产过程中物料发粘,设备处理困难,不易加工,严重污染环境。

经过多年的研究开发,人们对防老剂 RD 的合成机理有了深入认识,在合成过程中尽可能增

大二聚体的含量。如日本住友化学公司推出的防老剂 RD, 商品名为 Autigene FR, 其二聚体质量分数大于 0.50, 胺类杂质质量分数小于 0.01。而国内防老剂 RD 的二聚体质量分数还不到 0.20, 胺类杂质质量分数为 0.05~0.20。

在缩聚条件、分离、回收等方面, 人们进行了大量的研究与改进, 尤其是将苯胺与丙酮缩合、与单体聚合同在一个反应器中进行, 即国内俗称的“一步法”。在“一步法”生产工艺路线中引入了甲苯, 使反应进行得很顺利, 反应条件易于控制, 同时可回收重复使用。

目前国内防老剂 RD 合成工艺的研究重点在于如何增大二聚体含量, 减小胺类及多聚体的含量。一般认为, 防老剂 RD 的质量受缩聚反应的影响最大。在苯胺与丙酮缩聚反应中的主要影响因素有反应温度、回流情况、甲苯用量、丙酮滴加方式和速度、搅拌效果及催化剂用量等。

防老剂 RD 在橡胶中的相容性较好, 用量较大时也不会产生喷霜, 可以改善胶料的耐老化性能。防老剂 RD 可单独使用, 也可与对苯二胺类防老剂(如 4010NA 和 DNP)和酮胺类防老剂(如 AWC6)并用, 可提高胶料的耐臭氧性及耐屈挠性能。防老剂 RD 与防老剂 MB 并用, 可提高胶料的耐天候老化性和静态老化性能。防老剂 RD 在 NR 和 SBR 胶料中的用量仅为防老剂 D 的 1/2 即可达到同样的防护效果, 是防老剂 D 的理想替代品。

与对苯二胺类防老剂相比, 防老剂 RD 的生产工艺简单、投资小、成本低, 近年来在国内发展较快。我国现有防老剂 RD 生产企业 10 余家, 总生产能力为 $1.5 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$, 产量为 $8\,500 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。目前防老剂 RD 已成为我国防老剂产量最大的品种之一。1990 年消耗量为 3 000 t, 2000 年增大到 8 500 t, 预计 2005 年将超过 1.5 万 t, 2015 年

达到 2 万 t。

目前我国防老剂 RD 的生产企业规模较小, 其产品质量还难以满足橡胶工业的发展需要, 国内合成防老剂 RD 的原料苯胺和丙酮已经自给自足, 而且价格较低, 出口产品具有较大的竞争优势, 因此我国防老剂 RD 的发展前景十分广阔。2002 年法国伊立欧公司投资 1 200 万美元在宁波建设橡胶防老剂生产厂, 年产 6 000 t 的 Wingstray L 牌防老剂装置将于 2004 年第 3 季度投产, 产品主要销往亚洲地区。伊立欧公司现在美国和法国分别建立了 1 家工厂, 宁波厂是其投资的第 3 家工厂。2002 年该公司生产的环保型防老剂占世界无污染型防老剂市场份额的 50%^[6]。

5 结语

全球橡胶助剂新品迭出, 品种趋向多样化、高性能化。而我国橡胶助剂品种少, 总体水平较为落后, 还应加快研发步伐, 并适时引进国外新品种, 合作生产新型橡胶助剂, 将我国橡胶助剂生产提高到新的水平。

参考文献:

- [1] 中国石油和化学工业协会, 中国化工信息中心. 2002~2003 年中国化学工业年鉴[M]. 北京: 中国石油和化学工业协会、中国化工信息中心, 2003. 142-158.
- [2] 何 磊. 着力新品开发, 加速推广应用——橡胶加工助剂发展分析[N]. 中国化工报, 2003-04-22(2).
- [3] 许春华. 新品开发带动产业发展——橡胶新材料开发与展望[N]. 中国化工报, 2003-04-29(2).
- [4] 佚 名. 中日合作生产橡胶助剂[N]. 中国化工报, 2003-09-24(2).
- [5] 周 浩. 橡胶防老剂发展现状[J]. 精细与专用化学品, 2003(8): 12-13.
- [6] 佚 名. 伊立欧在中国建防老剂厂[N]. 中国化工报, 2003-08-11(2).

收稿日期: 2004-02-08

双星总裁汪海连续五届当选胶鞋分会 理事会理事长

中图分类号: F272.91 文献标识码: D

近日, 中国橡胶工业协会胶鞋分会第十九次会员大会暨五届五次理事会、六届一次理事会会议在浙江省宁波市召开。来自全国胶鞋分会会员

单位的 121 名代表出席了会议。第十九次会员大会选举了胶鞋分会第六届理事会理事, 汪海以全票当选, 成为唯一一位全票通过的理事。在胶鞋分会第六届理事会一次会议上, 汪海再次当选胶鞋分会理事会理事长, 这是他连续第五届当选。

(双星集团 王开良供稿)