

## 行业发展

# 橡胶促进剂生产现状与发展趋势

吕咏梅

(中石化南京化工厂, 江苏 南京 210038)

## 1 国外橡胶助剂生产与市场概况

2003年,全球橡胶消费量约为1800万t,按橡胶助剂占橡胶消耗量的4%计算,全球橡胶助剂年消耗量约为72万t,其中促进剂约为3.5万t左右。鉴于全球市场竞争日趋激烈,国外促进剂主要生产厂不断进行调整,以适应当前橡胶及助剂工业的发展需求。2001年原全球最大的促进剂生产商之一的美国固特里奇公司以14亿美元的价格将其化学品业务卖给由AEA投资有限公司控制的投资集团,从而宣布放弃橡胶助剂生产。目前世界上主要的促进剂生产企业有美荷联营的富莱克斯公司、美国康普顿公司、捷克的爱格富集团、德国拜耳公司,这四家公司占据全球约80%的橡胶助剂市场。

富莱克斯(Flexsys)公司是由美国孟山都橡胶化学品部与橡胶测试仪器部与荷兰阿克苏—诺贝尔(Akzo Nobel)橡胶化学品部各出资50%组建的,是目前全球最大的橡胶助剂生产公司,其具有代表性的促进剂产品为Santocure TBBS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、Santocure TBSI(N-叔丁基双-2-苯并噻唑次磺酰胺)和Perkacit TMTD(四甲基二硫化秋兰姆)等。富莱克斯公司目前约占全球橡胶助剂市场份额的25%,2001年全球销售额为6.5亿美元,占有美国橡胶助剂市场份额的35%,占有西欧橡胶助剂市场份额的45%,该公司将未来发展重点转移到亚太地区,计划关闭位于英国的促进剂M(2-硫醇基苯并噻唑)、DM(二硫化二苯并噻唑)

等,在马来西亚建设了不溶性硫磺生产装置,还计划在中国大陆和东南亚地区合作建设促进剂生产装置。

美国康普顿公司(Crompton)的橡胶助剂业务属1996年收购美国尤尼罗伊尔公司的一部分,在全球橡胶助剂市场中,该公司产品约占10%~15%的份额。代表性产品有促进剂TBZTD(四苄基二硫化秋兰姆)和CBBS[N-环己基双-(2-苯并噻唑)次磺酰胺]等。康普顿公司于2003年在我国镇江建立丹阳康普顿化工有限公司,主要对促进剂进行复配和造粒,销售范围为亚太地区,以强化在亚洲地区的竞争力,另外康普顿公司在意大利、韩国、泰国和中国台湾均有橡胶助剂生产厂家。

捷克爱格富集团(Agrofert)是捷克第一大化工公司,该公司近年来橡胶助剂业务发展迅速,成为世界上新的四大橡胶助剂生产供应商之一,其促进剂和对苯二胺类防老剂已占全球市场份额的15%,其硫化促进剂CBS(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、TBBS主要供应固特异、普利司通、米其林、倍耐力等世界知名轮胎生产商,并于2003年在中国北京设立办事处主要销售该集团化工产品。

德国拜耳公司是具有悠久历史的大型化学品制造公司,是全球主要橡胶助剂生产商之一,其橡胶助剂产品品种齐全,能供应几乎所有品种的橡胶助剂产品,约占全球市场份额的20%~25%,该公司下属子公司——莱茵化学,是最早在中国

设立合资公司的国外橡胶助剂生产商。

此外日本大内新兴、住友化学、韩国锦湖化工等也是世界上较有影响力的橡胶助剂生产商和供应商。

随着亚洲地区橡胶及其加工业的迅猛增长,目前促进剂的市场重点逐渐向亚洲地区尤其是中国和东南亚地区转移,全球橡胶促进剂的需求稳定增长,年均增长率约为 4%~5%左右,其中欧美发达国家和地区约为 2%~3%左右,而亚洲地区增长率高达 8%~10%。美国促进剂消费量见

表 1, 西欧、韩国和中国台湾见表 2, 日本消费量见表 3。

表 1 美国促进剂消费量及预测 t

种类	1999 年	2003 年	2006 年
噻唑类	10300	10900	11500
次磺酰胺类	34200	36500	39000
秋兰姆类	2800	2900	3000
二硫代氨基甲酸盐类	2600	2700	2900
胍类	1000	900	900
其他	700	800	900
合计	51600	54700	58200

表 2 西欧、韩国和中国台湾促进剂消费量及预测 t

种类	西欧			韩国			中国台湾		
	1999	2003	2006	1999	2003	2006	1999	2003	2006
次磺酰胺类	24300	25800	27400	3300	4000	4900	1400	1800	2300
噻唑类	7200	7400	7600	2100	2600	3100	860	1100	1300
秋兰姆类	4000	4100	4100	900	1100	1300	140	180	220
二硫代氨基甲酸盐类	3300	3500	3800	100	130	160	—	—	—
胍类	2300	2100	2000	300	350	400	200	300	400
其他	1000	1500	1700	400	500	700	450	600	800
合计	42000	44400	46600	7200	8680	10560	3100	3980	5020

表 3 日本促进剂消费量及预测 t

种类	1999 年	2003 年	2006 年
噻唑类	3500	3500	3600
次磺酰胺类	13300	13500	13800
秋兰姆类	1600	1700	1800
二硫代氨基甲酸盐类	600	700	900
胍类	1300	1100	1000
其他	700	700	800
合计	21000	21200	21900

目前世界促进剂的发展逐渐趋向于环保化、功能化和集中化。从技术角度来看,近年来国际上对易产生有害的亚硝酸胺的促进剂的毒性问题日益重视,鉴于此目前全球许多限制性法规相继出台。德国早在 1982 年就颁布法规控制亚硝酸胺含量,美国、日本、法国、英国也积极开发不产生亚硝酸胺的新型硫化促进剂,并相继停止使用会产生亚硝酸胺的促进剂。因此形成了环保硫化促进体系,并开发生产出一些环保新品种来代替有致癌危险的产品。从市场营销来讲,更加重视产品的应用性能研究。目前开发功能化橡胶促进剂母粒和预分散体,加大复配研究与开发力度已成为国外主要促进剂生产商占领和扩大市场的主要手段之

一。全球橡胶助剂经过多年使用,其橡胶助剂品种生产与应用越来越趋于集中,且主要集中在无污染、性能好的一些品种上,其中促进剂主要是 TBBS、CBS 和 TMTD 等。

## 2 国内生产与市场

我国橡胶促进剂工业在“八五”和“九五”期间得到快速发展,目前不仅能够满足国内市场需求,而且有一定数量的出口。形成了镇江索普集团、东北助剂总厂、山东单县化工厂、天津有机化工一厂等主要生产基地。进入 21 世纪国内促进剂发展更为迅速,近年来全国范围内掀起了促进剂生产热潮,生产能力快速增长,据不完全统计,2003 年我国橡胶促进剂总生产能力约为每年 12 万 t,2003 年产量约为 8.35 万 t。表 4 为我国近年来橡胶促进剂主要产品的产量。

2003 年,国内促进剂总产量约为 8.35 万 t 左右,主导品种促进剂 M、DM、CBS、TBBS、NOBS、TMTD 等六大品种产量占总产量的 88%,产量有所增加,产品结构调整不大,产生亚硝酸胺致癌物的仲胺类次磺酰胺 NOBS 的产量得到制约,呈现下降的趋势,而国外主导伯胺类次磺酰胺类促进剂

TBBS 产量逐年增长, 2003 年产量为 3800t, 占次磺酰胺促进剂的 15% 等。

进出口方面, 由于我国促进剂价格比较低, 因此在国际市场上有较强的竞争力, 出口一直稳步增加, 随着我国合资独资轮胎装置建设加快, 每年需要进口相当数量的高性能、环保型促进剂品种来满足国内需求, 1999 年至 2002 年我国促进剂的出口量与出口额分别为 5937t, 1009 万美元; 5214t, 1021 万美元; 5325t, 1078 万美元; 5518t, 1127 万美元。由于海关统计口径不一, 据中国橡胶协会统计, 2003 年我国促进剂出口量超过 2 万 t 以上。在价格方面, 由于国内促进剂产能较大, 国内竞争比较激烈, 近年来尽管促进剂价格随原料价格波动而波动, 但是总体上保持比较稳定的态势, 随着 2004 年原料价格暴涨, 促进剂价格也有所上涨, 但是涨幅较小, 由于原料价格高位运行, 促进剂利润空间不断压缩, 导致许多中小型企业生产与经营比较困难。

表 4 近年来我国主要促进剂品种产量

名称	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年
促 M	18400	21000	17800	21400
促 DM	7300	15000	14000	13300
促 CBS	5500	11700	10100	13800
促 NOBS	3400	6200	5800	5600
促 TBBS	800	2500	3500	3800
促 D	1700	1500	2500	9800
促 TM TD	8400	8900	4500	5800
其他	900	4200	7800	10000
合计	44600	72000	66000	83500

### 3 环保硫化体系建立与新品种开发

近年来国际上对某些促进剂在橡胶加工过程中, 易产生有害的亚硝胺的促进剂的毒性问题日益重视, 对亚硝基化合物的生成、影响等课题的研究成为全球橡胶促进剂领域的热点话题, 因此新的橡胶促进剂也多为替代产生亚硝胺的促进剂的品种。

研究表明 N-亚硝胺是由仲胺与氮氧化物反应而生成的, 在胶料的硫化过程中, 以仲胺(如吗啉、二异丙胺等)为基础的硫化促进剂分解后产生仲胺与空气中或配合剂的氮氧化物反应生成 N-亚硝胺, 生成的亚硝胺将 DNA 烷基化, 有最终诱发致癌的可能性。而用伯胺或叔胺与氮氧化物, 就难以生成稳定的亚硝胺。国外许多国家早将主

要硫化促进剂种类, 次磺酰胺类、秋兰姆类、二硫化氨基甲酸盐类及硫黄给予体类的物质作为可能产生亚硝胺的研究对象, 分析他们产生亚硝胺的机理与替代问题。目前国外研究表明可能产生亚硝胺的硫化促进剂大概有氨基酸盐类如 PZ、ZDC、ZDBDC(二丁基二硫化氨基甲酸锌)、NBC(二丁基二硫化氨基甲酸镍)等; 次磺酰胺类如 NOBS、DIBS(N,N-二异丙基苯并噻唑-2-次磺酰胺)、DEBS(N,N-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺)等; 秋兰姆类如 TMTM、TM TD、TETD、二硫化四丁基秋兰姆(TBTD)等; 二硫代胺类如 DTDM(二硫代二吗啡啉)等; 二硫代氨基甲酰次磺酰胺类如 OTOS(N-氧联二亚乙基硫化氨基甲酰-N-氧联二亚乙基次磺酰胺)等。

鉴于上述情况, 目前全球许多限制性法规相继出台, 如德国早在 1982 年就颁布法规控制亚硝胺含量, 美国、日本、法国、英国也积极开发不产生亚硝胺的新型硫化促进剂, 并相继停止使用会产生亚硝胺的硫化促进剂。

其中次磺酰胺类促进剂的替代品种主要有 TBBS、TBSI、CBBS 等; 秋兰姆类促进剂替代品种为 TBzTD 等。

#### 3.1 TBzTD

TBzTD 名称是二硫化四苄基秋兰姆, 为不产生亚硝胺的安全型秋兰姆类促进剂, 可以替代 TMTD、TMTM、TETD, 本品可以作为 NR(天然橡胶), NBR(丁腈橡胶)和 SBR(丁苯橡胶)的快速硫化主促进剂或助促进剂, 加工的安全性更好, 比 TMTD 有更长的焦烧时间。由于 TBzTD 分子量大, 熔点高, 所以不会产生亚硝胺, TBzTD 硫化速度稍低于 TMTD, 其他物理性能几乎与 TMTD 一样, 用于 NR、SBR 上 NBR 体系可以用作快速主促进剂或次促进剂, 有时用于 PVC 橡胶硫化抑制剂。目前已成为极具发展潜力的秋兰姆类硫化促进剂新品种。据报道国内濮阳市蔚林化工有限公司计划建设 TBzTD 生产装置, 其合成主要原料为二苄胺, 近年来国内开发了双氧水氧化一步合成法的清洁工艺, 较大程度的减轻了废水对环境的压力。

#### 3.2 TBBS

TBBS 是一种性能很好的次磺酰胺类促进剂, 最早由美国孟山都公司开发成功。在 NR,

SBR、丁二烯橡胶和其并用胶里使用时具有快速硫化和高模量的特点,一般可以单独使用或者与少量超促进剂一起使用。在轮胎和工业橡胶制品里使用,本品需配用氧化锌和硬脂酸,也可被秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、醛胺、胍类促进剂和酸性物质活化。该品以叔丁胺和促进剂M为原料合成,在硫酸存在下与次氯酸钠反应得到,不存在亚硝胺致癌问题,是全球主导的促进剂品种。我国也有部分企业进行小规模生产,但由于受到原料叔丁胺的制约,国内一直没有能够大规模生产与应用,但是作为环保高效的新型次磺酰胺类促进剂非常具有发展前景。

### 3.3 TBSI

TBSI最初由美国孟山都公司开发成功。本品在胶料里使用具有延长焦烧时间和减慢硫化速率的特点。TBSI与TBBS相比,由于分子量大,热稳定性好,熔点比TBSS高出30℃以上,具有焦烧时间长,硫化速度快等优点。目前TBSS常和防焦剂CTP共用,TBSI完全可以替代TBBS+CTP单独使用。另外TBSI还具有遇水稳定、易于贮存;在硫化天然橡胶时明显提高橡胶的抗硫化返原性;在橡胶与钢丝粘接的化合物中表现良好的性能;在操作温度下非常安全,不产生致癌的亚硝胺。可用于NR、SBR、BR(顺丁橡胶)、IR(异戊橡胶)等,尤其适用于碱性较强的炉法炭黑胶料,活性大于目前广泛使用的促进剂CBS、NOBS等,可用于所有的弹性体,尤其适用于对抗还原要求很高的厚制品等。目前TBSI的可能工业化的合成路线主要有三条,一是2-苯并噻唑次磺酰氯法;二是2-苯并噻唑次磺酰胺法;三是2-巯基苯并噻唑类和叔丁胺催化氧化法。

### 3.4 DBZ

DBZ为不易产生致癌亚硝胺的二硫代氨基甲酸盐类促进剂,可以用于替代促进剂PZ、ZDC、ZDBDC等。促进剂ZBEC生产采用二步工艺,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,再与锌盐发生置换反应,生成二苄基二硫代氨基甲酸锌产品。本品可以作为NR、SBR、EPDM(三元乙丙橡胶),天然胶乳和合成胶乳的主促进剂或助促进剂,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。本品具有很好的耐焦烧

性能。在胶乳胶料里具有很好的耐早期硫化性能。使用该品时,氧化锌和硫黄的配合量一般,脂肪酸可用,可以不用;可以直接加入胶料,也可以做成预分散体加入胶乳中,用于胶浆胶料时候,可在冷辊上直接混入,也可以溶液形式加入。

### 3.5 TiBTM

TiBTM化学名称N,N,N',N'-硫化四异丁基秋兰姆,是由美国原固特里奇公司开发的一种既具有次磺酰胺类促进剂的助促进剂作用,又具有防焦剂性能的多功能促进剂。在SBR/BR胶料中,当TiBTM和CTP分别与TBBS和CBS并用时候,两种防焦剂对焦烧延迟程度一样,TiBTM同时还可以还使硫化速度明显加快,而CTP不能使硫化速度加快,有时可能会引起下降,因此在SBR/BR这样合成橡胶中,TiBTM是防焦剂和助促进剂两种功能集于一身的多功能助剂。在天然橡胶中,CTP的防焦效果明显好于TiBTM,TiBTM主要作为助促进剂使用;此外TiBTM还能增加天然橡胶胶料的抗硫化返原性,无论是提高硫化温度、变化硫黄用量,还是加入白炭黑,都不会影响TiBTM防焦烧和提高硫化速度,TiBTM对硫化橡胶的物理性能无不良影响。

### 3.6 其他

除上述介绍的促进剂和环保新品种外,还有如美国Vanderbilt公司开发的ISObatyl 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-氧二乙撑硫代胺基甲酸-N'-叔丁基次磺酰胺)和ISO-batyl Zimate(丁基二硫代胺基甲酸锌);美国康普顿公司开发的CBBS、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。

## 4 存在问题及发展建议

我国促进剂经过近十年来的快速发展,尽管取得了很大成绩,但仍存在许多问题。整个行业仍存在着规模小,生产过程环境污染仍然存在,有毒有害助剂品种仍在生产与使用。因此今后我国橡胶促进剂工业的重点要做到装置规模化、产品系列化、生产应用环保化。今后国内企业一定要依靠规模化来获取效益,另外在规模化后,仍要加快技术的提升,重要的是解决好以下几个问题:(1)

促进剂 M 和 DM 生产过程中的废硫化氢气体的回收问题; (2)过氧化氢氧化法合成促进剂 CBS 的清洁工艺的开发与应用问题; (3)促进剂 DZ 中游离 M 的含量控制以及迟效性较差的问题; (4)促进剂 TBBS 合成中间体叔丁胺的合成技术完善的问题。2003 年我国促进剂产品结构为噻唑类 41.5%、次磺酰胺类 27.8%、秋兰姆类 12.9%、其他 17.8%; 而世界消费结构则为噻唑类 28.6%、次磺酰胺类 54.8%、秋兰姆类 16.6%; 因此我国要加快结构调整, 尽快增加性能优异的次磺酰胺类促进剂的产量与消费量。

随着国外环保硫化体系的建立和形成, 严格限制可能产生亚硝胺的促进剂生产成为目前国内促进剂界最迫切的问题。主要是采用 TBBS、TB-SI 替代目前主要使用次磺酰胺类促进剂 NOBS、DIBS、DCBS 等; 采用 ZBTP、TBzTD、TOT-N 等替代有毒性秋兰姆类促进剂 TMTD 等。NOBS

等促进剂在欧美国家已经不使用了, 而值得深思的是我国从 2000 年以来 NOBS 的产量却有所增加, 2000 和 2003 年我国 NOBS 的产量分别为 3400t 和 5600t。产量没有减少反而有较大幅度增长, 主要原因在于一是促进剂 NOBS 是目前使用的促进剂品种中性能最好, 许多厂家不愿意更改硫化配方; 二是其替代产品 TBBS 的原料叔丁胺的价格要高于促进剂 NOBS, 由于橡胶行业经济效益低迷, 而不愿意使用国内价格较高的促进剂 TBBS。但是目前国内独资和合资企业, 以及一些大型橡胶及轮胎行业为了满足产品国际化需求, 开始使用促进剂 TBBS。因此国内企业一定要密切关注国内市场动态, 将精力主要集中在环保硫化促进剂的开发与生产上, 即使国内市场一时没有完全启动, 也要做好技术储备, 未来国内促进剂将由环保型的促进剂 TBBS 占主导地位, 这一点是不容置疑的。

## 中科院研发成功 高乙烯基聚丁二烯橡胶

中国科学院长春应化所的科技人员, 经过两年多的努力, 近日, 在世界上首次以铁系催化剂成功合成出乙烯基含量大于 80% 的高乙烯基聚丁二烯橡胶, 标志着我国在该橡胶的合成技术和研发能力方面已走在世界前列。

高乙烯基聚丁二烯橡胶自 70 年代问世以来, 以其同时具有高抗湿滑性和低滚动阻力、适应现代轮胎橡胶安全、节能等特点, 引起了国内外专家的广泛关注, 迅速成为世界上竞相研发的热点项目之一。英国、美国、意大利、日本等发达国家相继研发成功该橡胶, 并将其指定为节能轮胎的首选胶种。但国外生产的乙烯基聚丁二烯橡胶生产成本高, 乙烯基含量最高不超过 70%, 而且耐磨性和机械强度均较差。

我国是世界耗胶大国, 而且单体丁二烯来源丰富。特别是随着国民经济建设的快速发展和加入世贸组织等新形势的要求, 尽快开发出适合我国国情的高性能化新胶种已成了国家的重大需求。

在研发过程中, 中科院长春应化所的科技人

员先后突破了国外锂系催化体系乙烯基含量不超过 70%, 乙烯基聚丁二烯橡胶机械性能不佳的问题, 成功研发出乙烯基含量超过 80%, 且力学和综合性能优良的高乙烯基聚丁二烯橡胶; 突破了以往铁系催化剂只能在低温聚合, 造成能耗高, 难以产业化的技术难题, 使聚合温度可达 70 ~ 100 °C 以上, 实现了该催化体系的工业化; 解决了以往铁系催化体系聚合物微观结构随温度、催化剂组分配比等聚合条件变化而变化所造成的聚合物性能不稳定等问题。从而在世界上首次开拓出具有我国自主知识产权, 乙烯基含量大于 80% 的高乙烯基聚丁二烯橡胶的催化体系和中试生产技术。所生产的高乙烯基聚丁二烯橡胶性能指标达到了高成本、高性能的溶聚丁苯橡胶的水平, 而且生产成本低、工艺简单, 是适合我国工业水平现状的高性能、低成本、有广阔市场和发展前景的轮胎橡胶新品种。

该课题近日在北京通过了中化化工科学技术研究总院组织的专家验收, 受到了专家组的好评。课题的部分成果在 2004 年国际橡胶大会上作了大会报告, 受到了国内外业内专家学者的广泛关注。现已申请中国发明专利 2 项, 美国发明专利 1 项。

万博供稿