

## 行业发展

SPECIAL REPORT

## 值得关注的小吨位橡胶助剂的开发与应用

吕咏梅

(中石化南化公司化工厂, 江苏 南京 210038)

**摘要:** 随着我国橡胶制品业发展的拉动, 近年来国内橡胶助剂产量和消费量快速增长, 其中主导大吨位品种均能够满足国内市场需求, 但是仍有一些小吨位和新型橡胶助剂品种无法满足国内橡胶工业发展的需求。本文主要介绍一些小吨位和新型橡胶助剂的合成技术及应用。

**关键词:** 橡胶助剂; 小吨位; 开发; 应用

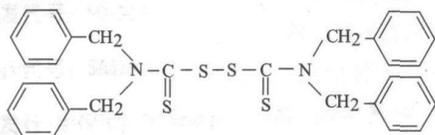
近年来, 随着我国橡胶助剂工业的快速发展, 主要橡胶助剂品种如防老剂 4020、4010、NA、RD、促进剂 M、DM、NS、CBS 等, 不仅能够满足国内市场的需求, 而且每年有相当数量产品出口到世界各地。今后国内橡胶助剂行业不仅要做大做强主导品种, 做到系列化、全面化, 而且为了适应橡胶和轮胎工业未来发展的需要, 还应借鉴国外的经验, 开发和生产一些新型橡胶助剂品种。

一些以前不受关注的小吨位和部分新型橡胶助剂的开发与生产正逐渐受到业内重视。加快小吨位橡胶助剂品种的开发, 一是可以丰富国内橡胶助剂的品种, 真正促进我国橡胶助剂做大做强做全的进程; 二是可以满足下游市场的需求, 同时提高橡胶制品的性能和档次; 三是可以促使国内橡胶助剂生产企业在品种生产上形成差别化, 利于国内橡胶助剂工业的健康和谐发展。以下将主要介绍一些目前国内外已经在应用或具有应用前景的小吨位(相对于主导品种需求量而言)橡胶助剂品种。

## 1 国内外小吨位橡胶助剂开发与应用

1.1 促进剂  $TB_2TD$ 

化学名称是二硫化四苄基秋兰姆, 结构式:



为淡黄色粉末。本品为康普顿公司新开发的秋兰姆类促进剂, 可以替代促进剂  $TMID$ 、 $TMIM$ 、 $TEID$  作为天然橡胶、丁腈橡胶和丁苯橡胶的快速硫化主促进剂或助促进剂。 $TB_2TD$  分子量大, 熔点高, 难以分解, 所以不会产生亚硝酸胺。尤其是  $TB_2TD$  比  $TMID$  有更长的焦烧时间, 加工的安全性更好, 仅硫化速度稍低于  $TMID$ 。其他物理性能几乎与  $TMID$  一样。目前  $TB_2TD$  已成为极具发展潜力的秋兰姆类硫化促进剂新品种。

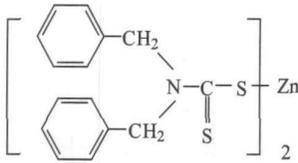
$TB_2TD$  的生产工艺是先用二苄胺、二硫化碳、氢氧化钠在  $30 \sim 40^\circ\text{C}$  的温度条件下合成二苄基二硫代氨基甲酸钠, 然后在一定温度和条件下, 进行氧化得到二硫代四苄基秋兰姆。其合成工艺路线与  $TMID$  比较相近, 并不是很复杂。主要原料二苄胺国内生产企业较少, 目前二苄胺市场报价约为每吨 46000 元左右, 二苄胺生产利润比较可观, 而且投资不大, 因此国内计划建设的橡胶促进剂  $TB_2TD$  生产企业可以考虑建设二苄胺装置, 其中部分自用生产促进剂, 另一部分作为商品销售。

目前濮阳市蔚林化工有限公司已经建成了  $TB_2TD$  生产装置, 对外报价为每吨 45000 ~ 50000 元, 产品主要出口到国外。国内也有部分科研机构开发出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压力。

## 1.2 促进剂 ZBEC

化学名称为二苄基二硫代氨基甲酸盐。结构

式为:

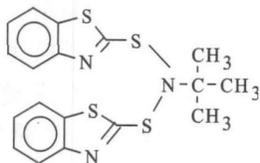


为白色至乳白色粉末。本品为美国 Akron公司和康普顿公司新开发的二硫代氨基甲酸盐类促进剂,不易产生致癌亚硝胺,可以用于替代促进剂 PZ ZDC ZDBDC等。

促进剂 ZBEC生产采用两步法工艺,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。本品可以作为天然橡胶、丁苯橡胶、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。使用该产品的时候,氧化锌和硫黄的配合量一般,脂肪酸可用,也可以不用;可以直接加入胶料,也可以做成预分散体加入胶乳中,用于胶浆胶料的时候,可在冷辊上直接混入,也可以溶液形式加入。目前关于 ZBEC国内已有研究报道,但尚未见生产企业投入工业化生产,其合成工艺技术并不是很难,而且投资也不是很大。

### 1.3 促进剂 TBSI

化学名称为 N叔丁基双(2苯并噻唑次磺酰胺)。结构式:



分子量 403.61,熔点 130~140℃,同目前常用的促进剂 NOBS DIBS DZ等相比,在操作温度下非常安全,不产生致癌的亚硝胺。可用于天然橡胶、丁苯橡胶、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,活性大于目前广泛使用的促进剂 CBS NOBS等。

目前促进剂 NS常和防焦剂 CIP共用, TBSI完全可以替代 NS+CIP单独使用。另外 TBSI具

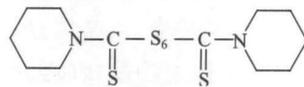
有很多优点,如遇水稳定、易于贮存;能明显提高天然橡胶的抗硫化返原性;在与钢丝粘接的橡胶胶料中表现出良好的性能;可用于所有的弹性体,尤其适用于对抗返原要求很高的厚制品等。

促进剂 TBSI文献报道合成路线主要有以下几种:一是 2苯并噻唑次磺酰氯与伯胺化合物反应制备 TBSI;二是 2苯并噻唑次磺酰胺在基本无水的条件下与一种 25℃下离解常数  $K_a$ 大于  $1 \times 10^{-3}$ 的酸反应制备 TBSI;三是 2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备 TBSI;四是以正庚烷为溶剂,促进剂 NS和苯甲醛反应制备 TBSI;五是以正庚烷为溶剂,促进剂 NS和酸或酸酐进行反应得到 TBSI。美国富莱克斯公司采用促进剂 NS和酸反应工艺;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。

目前鞍山昊炎精细化工有限公司成功开发出此产品,并有数吨产品出口到国外,报价约为每吨 70000元,另外东北助剂化工有限公司与富莱克斯公司合作建设了 TBSI生产装置。

### 1.4 促进剂 DPTT

化学名称为六硫化双五亚甲基秋兰姆。结构式:



由六氢吡啶、二硫化碳及硫黄空气催化氧化制得,反应以甲醇作为溶剂,催化剂为  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  反应温度控制在 60℃,反应压力为 5 bar。

促进剂 DPTT为淡黄色粉末。相对密度 1.50 熔点不低于 115℃,溶于氯仿、苯和丙酮,微溶于汽油和四氯化碳,不溶于水和稀碱。主要用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶的促进剂,亦可作硫化剂,其有效硫含量为 32.5%~35%,其硫化胶老化性能好。由于其含硫量比较高,因而可以作为硫黄给予体使用,特别适合半有效及有效硫化体系。与其他秋兰姆类促进剂相比较,促进剂 DPTT加工安全性好,交联密度更高、具有较低的返原倾向并且能够改善热稳定性。该产品污染性小,特别适用于浅

色胶料。

目前国内 DPTT 生产企业较少, 仅有浙江超微细公司生产, 市场报价为每吨 55000 元, 生产利润比较可观。据报道目前国内外 DPTT 需求量以较快速度增长, 国内产品主要用于出口。

### 1.5 防老剂 616

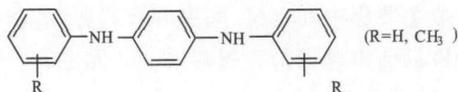
化学名称为对甲酚和双环戊二烯丁基化反应产物。国外有多家公司生产这种烃化聚酚, 如美国固特异化学公司的商品名为防老剂 W ingssay L, 德国洛维化学公司产品商品名为防老剂 Lowinox CH。国内南京曙光化工厂和天津师范大学进行研制, 并建成了生产装置, 另外法国伊立欧公司在宁波投资生产系列抗氧化剂产品, 其中就有该产品。传统的主导防老剂如 4010NA 4020 RD 因为是胺类化合物, 加入后会污染浅色橡胶制品; 普通烃化酚类抗氧化剂, 由于分子量小、易挥发、易氧化成有色基团, 也会使浅色橡胶制品变黄、发红; 而烃化聚酚类产品由于分子量大, 在橡胶中使用耐溶剂抽提、抗老化性好, 且不易变色, 能真正满足浅色橡胶制品的使用要求。防老剂 616 主要应用于乳胶制品、橡胶丝、橡胶地毯和泡沫、制鞋工业、胶管、传送带及天然橡胶和聚氯丁二烯类胶粘剂配方中。

烃化聚酚合成主要分为两步, 先由对甲酚和双环戊二烯进行缩聚, 然后在异丁烯存在下进行烃基化。具体工艺过程为: 130 g 对甲酚、9 g 催化剂, 加热到 100℃, 然后在 3.5 h 内慢慢滴加 132 g 双环戊二烯, 进行缩聚反应, 反应后过量的对甲酚在真空 4 mmHg 150℃ 的条件下被蒸出。再将上述缩聚物料 236 g 溶于相等量的甲苯中, 添加硫酸 4 g 加热至 80℃ 后, 在 1.45 min 内通入异丁烯 168 g 进行烃化反应, 反应后硫酸用碳酸钠水溶液进行中和, 再于真空 30 mmHg 175℃ 的条件下蒸发出挥发份及未反应物料, 最后过滤出催化剂残渣, 得到烃化聚酚产品 313 g。

目前国内主要生产企业为南京曙光化工厂, 年生产能力约为 1500 t, 市场报价约为每吨 45000 元。

### 1.6 防老剂 DTHD

化学名称为 N, N'-二甲苯基对苯二胺。结构式:



防老剂 DTHD 是典型的后效型橡胶防老剂, 可以有效地弥补目前主导的对苯二胺类防老剂 4020 和 4010NA 早期抗老化效果好而后期略差的缺点, 在轮胎工业中用量不断在扩大。由于防老剂 DTHD 是烃基化二芳基对苯二胺类混合物, 对产品纯度没有具体要求, 但是对产品熔点要求比较高, 传统的合成采用对苯二酚、苯胺和邻甲苯胺进行缩合而得, 由于原料来源和价格不同, 近年来国内外研究了多种生产技术。

国内比较先进的工艺过程为: 在反应器中加入邻甲苯胺 200 g 苯胺 180 g 对苯二酚 190 g 及催化剂无水  $FeCl_3$  11.25 g 将上述混合物加热至 180℃, 在 180~260℃ 让其进行缩合反应, 缩合后水逐渐被蒸出, 直到理论出水量被排尽为止, 降温至 200℃, 再加入中和剂三聚磷酸钠 30 g 对催化剂进行中和, 然后在真空下蒸出过剩的原料胺类化合物, 不溶性盐过滤排除, 滤液即为防老剂 DTHD 产品中 Fe 含量不大于 100 ppm。

由于产品是混合物, 因此可以考虑采用其他更为廉价的胺类来替代目前使用的胺类, 固特异公司发表专利, 采用廉价的混合二甲苯胺替代部分苯胺和邻甲苯胺, 其中试验表明, 以下的原料胺类比例均可以得到理想的产品熔点, 如苯胺: 邻甲苯胺: 混合二甲基苯胺: 混合甲基苯胺为 25: 25: 20: 30 (摩尔比, 下同); 苯胺: 邻甲苯胺: 混合二甲基苯胺: 混合甲基苯胺为 17: 93: 32: 07: 26: 67: 23: 33; 苯胺: 邻甲苯胺: 混合二甲基苯胺: 混合甲基苯胺为 32: 07: 32: 07: 26: 67: 9: 19。按照这些比例的胺类合成出的防老剂 DTPD 熔点均为 90℃。具体操作实例: 用对苯二酚 3 mol 催化剂  $FeCl_3$  5 g 及少量用作恒沸带水用甲苯为基准, 按上述配料比, 加入带有分水器的反应器中, 在搅拌下将物料逐渐加热至 250℃, 同时出反应水, 在此温度下维持 4 h 当回收的出水量近 6 mol 时, 反应完成, 冷却物料, 添加饱和  $Na_2CO_3$  的水溶液进行中和, 最后反应液在 250℃, 减压 5 mmHg 下蒸发出易挥发组分, 过滤出无机盐, 得到熔点为 90℃ 的防老剂 DTPD。

目前国内有多家防老剂 DTPD 生产企业, 生

产企业主要集中在南京、句容和宜兴等地,防老剂 DTHD 目前市场报价为每吨 40000 元左右。

### 1.7 防老剂 FAO-7

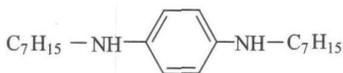
防老剂 FAO-7 是烷基-芳基对苯二胺类防老剂混合物 (6PHD/DPPD), 首先由 4 氨基二苯胺与甲基异戊基酮进行缩合加氢得到 DPPD, 然后再与防老剂 4020 (6PPD) 进行复配。

DPHD 合成工艺过程为: 将甲基异戊基酮与 4 氨基二苯胺混合后, 加入高压釜内, 通入高压氢气, 高温高压下并经催化剂作用下, 生成物由反应釜顶部进入热分离器, 由热分离器底部出来的液体经过减压后进入汽提塔 1, 经过从塔底吹来的氢分离提纯后, 液体从塔底进入汽提塔 2, 气体从塔顶出来经过冷却后进入溶剂槽, 放空气进入变压吸附后循环使用, 液体进入汽提塔 2 后, 经从塔底吹来的氢进行分离提纯后, 塔底出来的为产品 DPHD, 然后与防老剂 4020 按一定比例进行复配得到产品 FAO-7。试验表明关键的技术指标分别为: 压力 4.0~8.0 MPa; 反应温度 150~250℃; 循环氢浓度为 99%; 氢气流量为 10~20 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>; 复配温度为 25±5℃; 汽提塔 1 底温 220±10℃; 塔顶温度 120±10℃; 汽提塔 2 底温为 240±10℃; 顶温为 220±10℃。

目前该产品主要由山东泰安飞达公司生产, 产品是集橡胶加工和复配于一体的多功能橡胶助剂, 不仅可以用于轮胎生产, 更主要可以用于丁苯橡胶的生产与贮存, 随着我国丁苯橡胶产能快速增加, FAO-7 具有一定的市场前景。

### 1.8 防老剂 4030

化学名称 N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺。结构式:



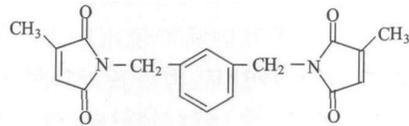
为暗红色液体, 由对苯二胺与 5 甲基-2 己酮在氢气和催化剂存在下进行还原烃化反应而得。美国富莱克斯的商品牌号为 Santo flex 77 HD, 德国拜耳公司商品牌号为 Vulkanox 4030, 美国尤尼罗伊尔公司商品牌号为 Flexzone 4 C 等。作为天然橡胶及各种合成橡胶有效的抗臭氧防护助剂, 静态下抗臭氧老化效果极佳, 明显优于抗臭氧老化性能优异的防老剂 4010NA 和 4020, 可以单独使用

于抗静态臭氧老化性能要求苛刻的某些橡胶制品, 但通常与防老剂 4010NA 4020 并用, 以改善抗屈挠龟裂的性能。特别适用于长期处于静态条件下的电线电缆、胶管、胶带等室外使用的橡胶制品, 也可以用于一般工业橡胶制品。本品为液体, 易分散, 用量大时无喷霜问题, 对混炼胶有加速硫化和缩短焦烧时间的作用。用于以天然橡胶或丁苯橡胶为主要原料的橡胶制品, 抗屈挠龟裂性较差, 但在天然橡胶和顺丁橡胶并用体系中, 由于顺丁橡胶抗屈挠性能优越可在动态环境下使用, 且兼具有抗静态老化性能优良的特点。

另外, 对氨基二苯胺与 5 甲基-2 己酮在催化剂存在下进行还原烃化反应可得到防老剂 4050, 化学名称为 N-1,4-二甲基戊基-N' 苯基对苯二胺, 其性能与防老剂 4030 相类似, 也值得国内企业关注。

### 1.9 抗返原剂 Perkalin900

化学名称 1,3-双(柠檬酰亚胺甲基)苯, 结构式:



是由美国富莱克斯公司开发生产的一种新型抗硫化返原剂。本品可以阻止由于硫磺交联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被破断的交联键的修补作用, 以保持硫化胶的力学性能。硫化返原时, 多硫化物交联键断裂, 硫化橡胶中有环二硫化物和共轭二烯生成, 此时 Perkalin900 被活化, 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, 从而补偿硫化返原造成的硫交联键损失。国内进行了 Perkalin900 的应用试验, 试验表明, 不论硫化返原是由于过硫化、高硫化引起, 还是在高温条件下使用引起的, 该产品都能对胶料性能进行补偿, 从而提高胶料的使用性能; 而且 Perkalin900 在胶料即将出现硫化返原的条件下才表现出活性, 因此不影响焦烧、硫化度和硫化胶物理机械性能即可解决硫化返原性, 不需要调整配方或工艺; 在水胎胶中加入 Perkalin900 可以明显延长水胎的使用寿命。

## 1.10 其他

除上述介绍的部分小吨位橡胶助剂品种外,还有许多目前国内尚没有生产,但是具有一定市场前景的小吨位或者新型橡胶助剂品种,如日本住友化学公司开发生产的 Antigene FR(高纯度的 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉);富莱克斯公司开生产的后硫化稳定剂 Duralink HTS(亚己基-1,6-双(硫化硫酸钠)二硫化剂);富莱克斯公司开发的蜜胺类防焦剂中的主要品种防焦剂 HIM(六(异丙基硫代)蜜胺);美国固特里奇公司开发的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 TBIM(N,N,N',N'-硫化四异丁基秋兰姆);瑞士汽巴-嘉基公司开发的抗氧剂新品种 IRGANOX 1520(4,6-二辛基硫代甲基邻甲酚);德国拜耳公司的 AFS(双(1,2,3,6-四氢化甲醛)季戊四醇基乙缩醛);美国尤尼罗伊尔公司的 TAHD(2,4,6-三(N-1,4-二甲苯基双苯胺)-1,3,5-三嗪)、美国埃克森美孚公司的 BMS(溴化丁烯-1-对甲基苯乙烯)等。替

代易产生亚硝胺的环保型促进剂有美国 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 OTIOS(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 CBB(N-环乙基双-(2-苯并噻唑)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。

## 2 结束语

尽管上述介绍的一些产品市场容量比较小,但是许多产品具有良好的发展前景。随着橡胶产品的多功能化和环保绿色化进程加快,加上橡胶助剂工业国内外竞争日趋激烈,因此国内橡胶助剂生产企业应加快这些小吨位和新型橡胶助剂的开发与生产,一方面可以丰富自己的产品品种,另一方面对一些有前景的产品可以提前开发作为技术储备,以应对未来橡胶制品发展的需求。

## 《云南化工》2008年征订启事

《云南化工》于1973年创刊,是国内外公开发行的化学化工综合性科技期刊。国际标准连续出版物号:ISSN 1004-275X;国内统一连续出版物号:CN 53-1087/TQ。本刊以推动国内化学工业的发展为己任,介绍云南省丰富的磷、有色金属、煤等矿产和生物资源及其它资源的科研成果,着眼于省内和国内材料科学的科研动态,报道相关化学化工科研成果,交流设计与生产经验,开展学术讨论。

主要栏目:科学研究、技术开发、探索应用、综述专论、分析测试、专家专栏、硕博论坛、设备技改、交流探讨等。其中,“专家专栏”和“硕博论坛”为2005年新增的两个栏目,前者介绍教授级别的研究者,后者推出科研的后备新生力量。

《云南化工》为双月刊, A4开本,逢双月25日出版,每期订价7元,年订价42元(含邮费),自办发行。

欢迎订阅! 欢迎赐稿! 欢迎刊登广告!

地址:昆明市滇池路1417号云天化集团公司科技楼

《云南化工》编辑部

邮编:650228

电话:0871-4327010

传真:0871-4327017

E-mail: ynhsz@126.com 或 ynhsz@sohu.com

## 欢迎订阅 2008《现代橡胶技术》

《现代橡胶技术》创刊于1975年,由曙光橡胶工业研究设计院主办,是一本以准确、快速、详细介绍国内外橡胶工业先进技术为特色的综合性技术期刊。本刊已被《中文科技期刊数据库》、《中国期刊全文数据库》全文收录。

主要栏目有:“专论·综述”、“材料·配方”、“结构设计”、“试验·测试”、“工艺·设备”、“产品动态”、“市场频道”、“资讯速递”等栏目。

《现代橡胶技术》是中国了解世界橡胶工业的窗口,是交流橡胶工业技术和信息的渠道,是沟通多方需要的桥梁。适合橡胶行业及相关行业的科技人员、决策管理和市场营销人员及各大院校师生阅读。

本刊为双月刊,全年定价60元/份。请直接向本刊编辑部联系,索取订单。

欢迎订阅,欢迎刊登广告。

地址:广西桂林市横塘路55号

《现代橡胶技术》编辑部

邮编:541004

电话:0773-5880591

传真:0773-5883902

E-mail: gqbs@126.net