

防老剂 DTPD 生产与市场分析

吕咏梅¹, 薛香菊²

(1. 中国石化南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210048; 2. 山东尚舜化工有限公司, 山东 单县 274300)

摘要:介绍防老剂 DTPD 的特点, 分析国内外防老剂 DTPD 的生产和消费情况, 介绍防老剂 DTPD 的生产工艺。根据下游轮胎企业的使用情况预测防老剂 DTPD 的市场需求, 提出我国防老剂 DTPD 的发展建议。

关键词:防老剂 DTPD; 生产能力; 生产工艺; 市场分析

防老剂 DTPD (化学名称 N,N'-二甲苯基对苯二胺) 是典型的后效型对苯二胺类橡胶防老剂, 可以有效弥补目前主流的对苯二胺类防老剂 4020 和 4010NA 在胶料中后期耐老化效果略差的缺点, 适用于天然橡胶 (NR)、顺丁橡胶 (BR)、丁苯橡胶 (SBR)、丁腈橡胶 (NBR)、氯丁橡胶 (CR) 等胶种。防老剂 DTPD 对 CR 的臭氧防护效果极佳。总的说来, 防老剂 DTPD 对橡胶的臭氧老化和屈挠龟裂防护性能稍逊于防老剂 4010NA 和防老剂 4020, 而远好于防老剂 A 和 D。该产品相对分子质量大, 与目前大量使用的防老剂 4010NA 相比没有迁移污染作用。从防老剂 DTPD 的分子结构可以看出, 两边苯环上连接 1 个或 2 个增容基团, 故在橡胶中的溶解度大, 喷霜性低, 用量可以较大。防老剂 DTPD 由于碱性小, 对胶料硫化特性和焦烧性能基本无影响, 特别是由于其抗金属毒害性是对苯二胺类防老剂中最强的, 且发挥防护效果的时间最长, 因此可以用于轮胎、电线电缆和一般工业橡胶制品中, 特别适合用于使用条件苛刻的各种子午线轮胎和斜交轮胎, 同时防老剂 DTPD 还能彻底改变防老剂 4010NA 和 4020 使轮胎外观变红的缺陷。尽管防老剂 DTPD 的性能优异, 但目前在我国重视程度不够, 该产品未来发展潜力值得期待。

1 生产与消费情况

目前, 国外主要有固特异、倍耐力、佳通等品牌轮胎中使用防老剂 DTPD。国外防老剂 DTPD 主要生产企业及商品名见表 1。

表 1 国外防老剂 DTPD 主要生产企业及商品名

生产企业	商品名
美国科聚亚公司	Naugard 496
美国富莱克斯公司	Sanlfasan DTPD
德国朗盛公司	Vulkanox 3100
法国伊立欧公司	Wingstay 100
印度国立化工公司	Pleflex 100
美国固特异公司	Nailax
日本住友公司	Antigene DTP
英国 ICI 公司	Accinox 100

近几年来, 国外防老剂 DTPD 主要生产企业的生产能力一直比较稳定, 防老剂 DTPD 的年生产能力维持在 6000~7000 t 之间, 需求量在 7000~9000 t 之间。

随着意大利倍耐力子午线轮胎的引进, 1990 年我国开始生产防老剂 DTPD, 多年来生产能力一直不大。进入 21 世纪, 随着我国轮胎工业的快速发展, 国内对防老剂 DTPD 的需求量大幅增长, 国内生产企业的生产能力和产量也开始快速增长, 目前我国防老剂 DTPD 年生产能力约 4400 t, 年产量约 3800 t。2010 年我国防老剂 DTPD 主要生

产企业及生产能力见表2。

根据不完全统计,目前我国使用防老剂 DTPD 的主要轮胎企业及用量见表3。

表2 2010年我国防老剂 DTPD 主要生产企业及生产能力

生产企业	生产能力/t	备注
南京宏燕化工厂	1000	2010年年中迁至扬州
青岛华恒助剂厂	1000	2010年新建装置
江苏句容市兴春化工有限公司	800	
江苏宜兴市高塍镇日新化工厂	500	原宜兴远恒化工公司装置
南京兴发染化有限公司	400	
扬州业昌化工有限公司	200	
其他	500	
合计	4400	

表3 我国防老剂 DTPD 主要用户及用量

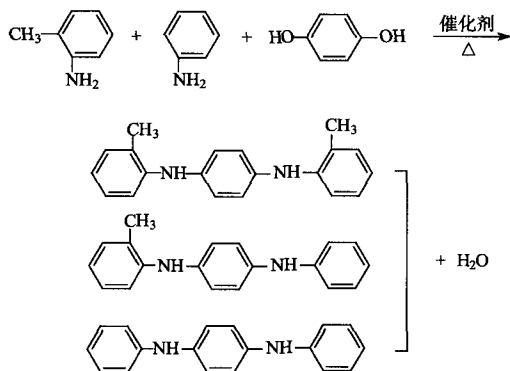
使用企业	年用量/t
双钱(集团)股份有限公司	300
韩泰轮胎有限公司	100
佳通轮胎(中国)投资有限公司	500
大连固特异轮胎有限公司	100
建大橡胶(中国)有限公司	50
建泰橡胶(深圳)有限公司	50
南京锦湖轮胎有限公司	50
贵州轮胎股份有限公司	240
赛轮股份有限公司	100
三角集团有限公司	480
山东八一轮胎制造有限公司	60
山东玲珑橡胶有限公司	430
其他	1340
合计	3800

我国不同地区对防老剂 DTPD 的需求量不同,其中华东地区需求量最大,约占全国总需求量的24%,华南地区需求量约占20%,西北地区需求量约占19%,西南地区需求量约占8%,华北地区需求量约占17%,东北地区需求量约占12%。

2 合成工艺

防老剂 DTPD 的合成工艺为:在反应器中加入邻甲苯胺、苯胺、对苯二酚及催化剂无水三氯化铁,将上述混合物加热至180℃,在180~260℃

进行缩合反应,缩合后水逐渐被蒸出,直到理论出水量除尽为止,降温至200℃,再加入中和剂,对催化剂进行中和,然后在真空下蒸除过剩的胺类原料,过滤除去不溶性盐,即得到N,N'-二甲苯基对苯二胺为主要成分的产物,产品中铁离子含量不大于 100×10^{-6} 。防老剂 DTPD 的合成反应方程式如下。



防老剂 DTPD 合成过程主要包括6个工序,即进料工序、缩合工序、水洗工序、蒸馏工序、造粒工序和包装工序。

(1)进料工序。原料邻甲苯胺、苯胺按照一定比例分别由各自的计量槽用泵打入缩合反应釜,然后加入一定量的对苯二酚和催化剂无水三氯化铁,启动搅拌装置使原料混合均匀。

(2)缩合工序。通过控制反应温度和反应时间,原料邻甲苯胺、苯胺和对苯二酚在催化剂存在下充分反应,反应结束后停止加热,将反应物料打入中间产品储槽进行冷却。

(3)水洗工序。将中间储槽冷却后的物料打入水洗反应器,在搅拌下加入一定量的水进行水洗,然后分层,水相送入废水处理塔,采用树脂吸附后,得到三氯化铁水溶液,可以外销,有机相送入粗品储罐。

(4)蒸馏工序。将粗品储罐中的粗防老剂 DTPD 送入蒸馏釜,启动加热系统,上层馏分进行冷凝后分层,水相送入废水处理塔,有机相返回缩合工序循环使用。控制反应温度和时间,反应结束后,釜底为产品防老剂 DTPD。

(5)造粒工序。反应釜中物料冷却后,送入造粒储槽,控制物料温度以满足造粒需求,通过专用

的造粒机进行造粒,得到颗粒均匀的成品。

(6)包装工序。造粒后防老剂 DTPD 经过适当冷却,然后自动包装。

以上是目前我国制备防老剂 DTPD 采用的主要技术路线。由于防老剂 DTPD 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原料。美国固特异公司曾发表专利,采用廉价的混合二甲苯胺替代部分苯胺和邻甲苯胺,试验表明,采用以下的胺类混合物均可以得到理想熔点的产品:苯胺/邻甲苯胺/混合二甲基苯胺/混合甲基苯胺(物质的量比为 25/25/20/30);苯胺/邻甲苯胺/混合二甲苯胺/混合甲基苯胺(物质的量比为 17.93/32.07/26.67/23.33);苯胺/邻甲苯胺/混合二甲苯胺/混合甲基苯胺(物质的量比为 32.07/32.07/26.67/9.19)。这些胺类原料合成出的防老剂 DTPD 熔点均为 90℃。具体操作实例:将对苯二酚 3 mol、催化剂三氯化铁 5 g 及少量恒沸带水剂甲苯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℃,同时蒸除反应水,在此温度下维持 4 h,当回收水量接近 6 mol 时,反应完成,冷却物料,加入饱和碳酸钠水溶液进行中和,最后反应液在 250℃、减压 667 Pa 下蒸除易挥发组分,过滤除去无机盐,得到熔点为 90℃的防老剂 DTPD 产品。

目前我国一些生产厂家和科研机构也正在开发这种以混合胺为原料的路线,另外还在产品的原料消耗、馏分回收利用方面作了一定研究,并加大了废水处理技术的开发。

3 需求预测

目前,国外轮胎企业中主要有意大利倍耐力公司和美国固特异公司使用防老剂 DTPD,在我国子午线轮胎发展初期,意大利倍耐力公司是我国子午线轮胎技术的主要提供和支持者之一,因此目前由国内主要橡胶轮胎科研院所提供的轮胎生产整套技术中大多使用防老剂 DTPD。

另外,由于防老剂 DTPD 相对分子质量大,

耐抽出时间长,而且比目前常用的对苯二胺类防老剂的性能更好,因此在工程机械轮胎尤其是巨型工程机械轮胎中应用较为普遍。

巨型工程机械轮胎虽然占我国轮胎总产量的比例较小,但是附加值和发展前景不容忽视,随着我国工程机械行业进入全盛时期,工程机械轮胎成为发展快、效益好的轮胎品种之一,尤其是巨型工矿用自卸车轮胎市场需求激增。自 2007 年起,我国掀起了巨型工程机械子午线轮胎生产线的建设热潮。2011 年 1 月,质量 4.5 t、外径 3.6 m、宽 1.2 m 的 46/90R57 巨型工程机械子午线轮胎在三角集团有限公司成功下线,该轮胎是目前我国最大的工程机械子午线轮胎,单胎最大负荷 103 t,可以装配在大型自卸车上,广泛用于矿山、能源、工程机械中。三角集团有限公司年产 20 万套巨型工程机械子午线轮胎生产线第 1 期和第 2 期项目已经完成,具备轮辋直径 49~57 英寸不同规格轮胎的生产能力。同时我国许多规模较大的轮胎企业也正在筹划建设巨型轮胎生产线,因此轮辋直径为 57 英寸及以上的巨型工程机械轮胎产量将呈现快速增长态势。不仅我国巨型轮胎项目建设加快,国外巨型轮胎的生产和市场也非常看好,近年来固特异公司就在加大工程机械轮胎项目的建设,该公司是目前全球轮胎企业中防老剂 DTPD 消耗量最大的企业。

下游市场的快速发展决定了防老剂 DTPD 的市场前景和未来需求潜力,2010 年国内橡胶防老剂 DTPD 的需求量(包括出口量)约 3800 t。目前我国工程机械轮胎尤其是巨型工程机械轮胎的发展处于起步阶段,增长速度较快,同时随着全球经济复苏,预计 2010—2015 年我国防老剂 DTPD 的市场年均增长率约 15%,比其他橡胶助剂需求量的增长速度略快。因此预计 2015 年我国防老剂 DTPD 的需求量(包括出口量)将达到 7700 t。

4 发展建议

防老剂 DTPD 作为对苯二胺类长效型防老剂,由于工程机械轮胎快速发展的刺激和拉动,成

为具有良好发展前景的防老剂品种,针对目前的生产现状和未来市场需求,提出以下建议。

(1)尽管防老剂 DTPD 的市场前景较好,但是与主流对苯二胺类防老剂 4020 相比,市场用量相对小得多,仍然属于小吨位橡胶助剂品种。由于市场容量的限制,国内生产企业不能盲目建设,应在充分论证的基础上,在有技术保障和原料就近获取的前提下进行项目建设。

(2)我国防老剂 DTPD 生产企业规模普遍较小,工艺和设备落后,不重视环保问题,因此今后

有关企业应加快技术进步,降低生产成本。目前防老剂 DTPD 的生产成本仍然高于防老剂 4020,这也成为防老剂 DTPD 市场增长的一个瓶颈,可以说生产成本将是决定其需求增长速度的主要因素之一。

(3)建议我国防老剂 DTPD 生产企业高度重视环保与节能,加快以混合胺为原料的技术路线产业化进程,加强对目前生产工艺中馏分的回收利用,借鉴先进的废水处理技术对生产废水进行综合处理。

行业动态

德国橡塑机械制造业强劲增长

日前,德国机械设备制造业联合会(VDMA)塑料和橡胶机械协会公布了全球塑料和橡胶机械行业的产销情况。

2010 年全球核心塑料和橡胶机械的产值增长 38.1%,达到 233.4 亿欧元。2010 年德国橡塑机械行业的产值达到 49.1 亿欧元,比 2009 年的 38.1 亿欧元增长了 28.9%。中国在 2009 年已超过德国成为全球最大的橡塑机械生产国,中国橡塑机械占世界橡塑机械市场份额的 29.3%,德国占 21%,意大利占 9.6%,美国占 5.4%,而日本在全球橡塑机械市场的占有率从 2009 年的 4.1%增长到 2010 年的 5.4%。

虽然中国橡塑机械行业的产值从 2009 年的 38.2 亿欧元增长到 2010 年的 68.4 亿欧元,几乎增长了 1 倍,但出口额增幅仅为 21.9%,而德国橡塑机械出口额增幅为 67.5%。因此,2010 年中国仍是德国橡塑机械出口的最大市场,出口额达到 5.87 亿欧元,占德国核心橡塑机械出口总额的 17.7%。

据 VDMA 介绍,过去中国橡塑机械市场上以日本产品为主,但 2009 年这一情况发生了改变,目前 20 个 VDMA 会员及 10%的全球会员都在中国进行橡塑机械生产。2001 年,日本对中国

的橡塑机械出口额为 2.4 亿欧元,德国对中国的橡塑机械出口额为 1.6 亿欧元;而 2010 年德国对中国的橡塑机械出口额已达到 5.87 亿欧元,略高于日本的 5.77 亿欧元。2001—2010 年,中国橡塑机械出口实现了快速增长,但从出口额上来看仍处于较低的水平。2010 年,中国对日本的橡塑机械出口额为 8520 万欧元,对德国的橡塑机械出口额为 3780 万欧元,对美国的橡塑机械出口额为 3420 万欧元,而美国对中国的橡塑机械出口额为 9840 万欧元。

美国是德国橡塑机械出口的第二大市场,销售额达 2.28 亿欧元;印度取代俄罗斯排在德国橡塑机械出口国的第 3 位,法国和意大利分别排在第 5 和第 6 位,土耳其从第 17 位跃升至第 7 位,巴西从第 16 位跃升至第 8 位,波兰和墨西哥分别排在第 9 和第 10 位,不过出口额差距很小。

德国塑料和橡胶机械产值增长最快的是注塑机,2010 年产值增长了 57%,达到 6.38 亿欧元,93%都用于出口;其次是中空成型机,产值增长 35.4%,达到 3.73 亿欧元;挤出设备产值增长 30.9%,达到 9.12 亿欧元;热塑机(又称热收缩膜包装机)产值增长 30%,达到 1.55 亿欧元。

朱永康