

橡胶助剂技术进展

齐琳¹, 梁诚²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中国石化南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 介绍防老剂4030和4050等防护体系助剂, 促进剂TBSI和TBzTD、抗硫化返原剂Perkalink900等硫化体系助剂, 以及塑解剂、均匀剂、间苯二酚树脂等加工助剂的开发和应用。综述对氨基二苯胺硝基苯法工艺、混合胺合成防老剂DTPD工艺、噻唑类促进剂清洁工艺等进展。我国橡胶助剂工业应不断科技创新, 才能够做大做强。

关键词: 橡胶助剂; 防老剂; 促进剂; 加工助剂; 清洁工艺

我国橡胶助剂产量已超过世界橡胶助剂产量的60%, 成为世界橡胶助剂生产和消费大国。在国家科技支撑政策和市场需求的刺激下, 我国环保和高性能橡胶助剂品种和清洁生产技术开发与应用取得一定突破。

近年来世界轮胎产业创新速度明显加快, 轮胎制造业已逐渐发展成为以新概念轮胎制造技术为导向, 以安全化、节能化、智能化绿色生产为标志的高科技含量的现代制造业。目前我国已经逐渐成为世界轮胎制造中心, 我国轮胎耗胶量约占世界轮胎耗胶量的30%, 预计2015年该比例将提高到35%以上。因此“十二五”期间是我国由世界橡胶大国向世界橡胶强国转变的关键时期。

轮胎和橡胶制品的发展, 既为橡胶助剂提供了广阔的市场, 也对发展环保、高性能橡胶助剂提出了更高的要求。尽管我国橡胶助剂在新品种和清洁工艺的开发与应用方面取得一定突破, 但仍然存在较大差距。一是随着欧盟REACH法规、多环芳烃(PAHs)指令和发达国家轮胎标签法规的逐步实施, 我国橡胶助剂面临更严苛的技术壁垒和贸易壁垒; 二是我国作为轮胎和橡胶助剂的主要生产国, 新型橡胶助剂的研究和应用进展缓慢, 部分新产品鱼龙混杂, 市场认可度不高; 三是近年来橡胶助剂清洁生产工艺虽取得一定进展, 但物耗能耗仍较高, 三废排放量仍较大, 全行业还需进一步提升、完善和推广橡胶助剂清洁生产工艺。

以下主要介绍橡胶助剂新产品(部分新产品为国外开发, 而在国内认知度不高)和清洁生产工艺的技术进展。

1 橡胶助剂新产品

1.1 防护体系助剂

1.1.1 防老剂4030

防老剂4030, 化学名称N, N'-双(1, 4-二甲基戊基)-对苯二胺, 暗红色液体, 是一种高效的耐臭氧防护助剂, 适用于天然橡胶(NR)和合成橡胶, 尤其适用于无防护蜡的橡胶制品和静态条件下使用的橡胶制品。

防老剂4030由对苯二胺与5-甲基-2-己酮在催化剂存在下通过还原烃化反应制得, 反应温度190~200℃, 合成工艺与防老剂4020和4010NA相似, 主要有氢气压缩、原料进料、烃化加氢还原、精馏分离、溶剂回收等工序。

防老剂4030合成技术难度较大, 尤其是对苯二胺沸点比对氨基二苯胺低, 在一定温度和压力下与酮类物质缩合加氢容易挥发, 反应工艺条件控制难度大。江苏圣奥化学科技有限公司已工业化生产防老剂4030, 并有部分产品出口, 目前正在推广应用。

1.1.2 防老剂4050

防老剂4050, 化学名称N'-1, 4-二甲基戊基-N'-苯基对苯二胺, 暗红色液体, 是一种性能优异的适用于各种橡胶的耐臭氧防护助剂, 一般与其

他抗氧化剂并用。例如防老剂4050与受阻酚类抗氧化剂(如2, 6-二叔丁基对甲酚)并用能有效降低汽油中不饱和烯烃在高温下的聚合;与防老剂4020并用能有效降低多羟基化合物(多元醇及多元酚)在高温下的聚合,国外已有少量这类产品,代表产品有德国拜耳公司的Vulkanox 4050,美国尤尼罗伊尔公司的Naugard I-3,这些产品的突出优点是在胶料中易于分散。

防老剂4050由对氨基二苯胺、氢气和5-甲基-2-己酮(甲基异戊基酮)为原料,在Pt/C催化剂存在下,于压力2~3 MPa、温度120~160 °C下反应2~3 h,反应结束后过滤催化剂,蒸出过量的5-甲基-2-己酮,釜液即为产品。

防老剂4050主要用作轮胎胶料防老剂、油品抗氧化剂与合成橡胶稳定剂等,目前我国宁阳县飞达化工有限公司生产的防老剂FAO-7是以防老剂4050为主要原料的复配产品,主要用作合成橡胶抗氧化剂。防老剂FAO-7中防老剂4050与防老剂4020用量比约为1:2,科聚亚公司与富莱克斯公司的同类产品防老剂4050与防老剂4020用量比约为2:1。与防老剂4030不同,防老剂4050性能与防老剂4020相当,耐臭氧性能较好,价格比防老剂4020高,且为液体,在胶料中易于分散,应用前景值得期待。

1.1.3 防老剂FR

防老剂FR是防老剂RD的升级产品,其有效成分(2, 3, 4聚体)总含量超过80%,目前我国江苏圣奥化学科技有限公司、科迈化工股份有限公司、南京化学工业有限公司等多家橡胶助剂企业均开发了防老剂FR,江苏圣奥化学科技有限公司已成功开发了防老剂H-RD和S-RD系列产品。

防老剂FR主要合成工艺为二步法工艺。二步法工艺以酸性物质为催化剂,苯胺与丙酮先缩合制成单体,然后再将单体聚合制得产品。采用二步法工艺比较容易控制产品聚合度,产品质量较好。目前江苏圣奥化学科技有限公司和科迈化工股份有限公司的防老剂FR制备工艺都是在二步法工艺基础上进行了改进,用固体酸催化剂替代传统盐酸催化剂,降低了废水量。

由于防老剂FR价格比防老剂RD高,且各厂家产品指标参差不齐,未来市场尚需不断开拓。

1.1.4 防老剂688

防老剂688,化学名称N-仲辛基-N'-苯基对苯二胺,暗棕色粘稠液体。该产品作为小品种防老剂在我国已有生产,富莱克斯公司同类产品为防老剂OPPD。防老剂688一般与白炭黑和碳酸钙等填料共混使用,以降低其粘度。防老剂688是NR与合成橡胶的通用型胺类防老剂,耐臭氧性能与防老剂4020和4010NA接近,抗氧化性能优于防老剂RD。我国开发的防老剂8PPD就是防老剂688与防老剂RD复配产品,在轮胎和电缆胶料中的应用性能优于防老剂RD。

防老剂688的合成工艺为:以对氨基二苯胺、氢气和2-辛酮为原料,在Pt/C催化剂存在下,于压力2.0~3.0 MPa、温度160~180 °C下反应2~3 h,反应结束后过滤催化剂,蒸出过量的2-辛酮,釜液即为产品。

我国防老剂688主要是复配产品。目前我国防老剂688的原料辛酮供应充足,但防老剂688的市场认知度尚需进一步开拓。

1.1.5 防老剂44PD

防老剂44PD,化学名称N, N'-二仲丁基对苯二胺。防老剂44PD由对苯二胺与甲基乙基酮在催化剂存在下(反应温度180~190 °C)进行还原烃化反应制得。

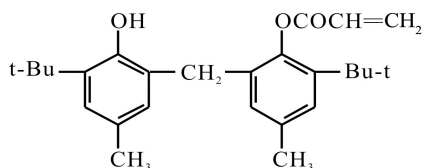
防老剂44PD是一种通用型橡胶抗臭氧剂,可用作发动机燃油添加剂,能防止汽油在贮存过程中氧化生成胶质沉淀,目前燃油添加剂在我国正处于应用启动阶段,随着我国汽车产业快速发展,我国防老剂44PD的市场需求量将达到约2000 t。目前我国已有少数企业生产防老剂44PD,经济效益也较好。

1.1.6 新型酚类抗氧化剂

随着轮胎和橡胶制品性能不断提高,酚类抗氧化剂的需求量也逐渐提高。近年来酚类抗氧化剂1010, 1076, 168和2246等主要产品产销形势都较好,但随着装置建设增多,这些产品已呈现产能过剩趋势,因此橡胶助剂企业应跟踪轮胎和橡胶制品发展形势,开发新型酚类抗氧化剂产品,尤其是相对分子质量大的耐高温品种。近年来广泛应用的酚类抗氧化剂主要新品种如下。

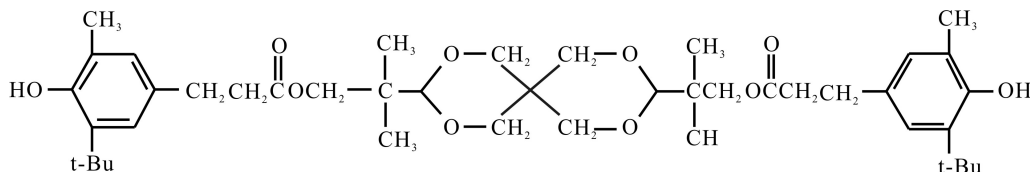
抗氧化剂Sumilizer GM,化学名称[2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基]

丙烯酸酯, 结构式为:



该产品在无氧状态下对丁苯橡胶(SBR)的热老化防护性能优异。

抗氧剂Sumilizer GS, 化学名称2, 4-二叔戊基-6-[1-(3, 5-二叔戊基-6-羟基)苯基]乙基苯基丙烯酸酯, 结构式为:

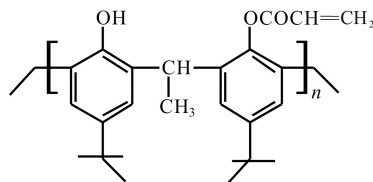


该产品为半受阻酚抗氧剂新品种, 是目前世界上优秀的聚烯烃抗氧剂品种之一, 除用于聚烯烃外, 在聚氨酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、SBR和BR中也具有良好应用前景。

1.1.7 其他

除上述橡胶防护剂和抗臭氧剂外, 目前市场前景较好的新型防老剂还有巴斯夫汽巴公司(原汽巴精化公司)开发的胺类防老剂Irgazene 997, 该产品具有优异的耐臭氧性能、抗氧化性能和抗动态疲劳性能。防老剂Irgazene 997的最大特点是非污染性、低着色性和低迁移性。防老剂Irgazene 997在水中不溶解, 在酸液中也几乎不溶解, 在溶剂中长时间浸渍也能保持产品特性。与现在广泛使用的防老剂6PPD相比, 添加防老剂Irgazene 997的胶料长效耐热性能更优异, 热老化后的拉断伸长率也更大。作为新型无污染胺类防老剂, 防老剂Irgazene 997是对苯二胺类防老剂的理想替代产品, 可用于与食品接触的橡胶制品中, 也可用于有长期耐热要求的汽车发动机衬垫和雨刷胶条等中。目前防老剂Irgazene 997已经在德国和日本得到食品应用认可。

科聚亚公司的防老剂TAPDT, 商品名Durazone 37, 化学名称[2, 4, 6-三(N-1, 4-二甲基苯基双苯胺)1, 3, 5-三嗪], 该产品具有相对分子质量大、迁移速度慢等特点, 适合用作载重轮胎和农业轮胎的抗臭氧剂。防老剂TAPDT与少量石蜡并用, 能抑



制胶料喷霜并明显改善成品外观。国外企业推荐将防老剂TAPDT与减量的防老剂6PPD并用, 该产品在动态和静态臭氧老化条件下对轮胎胶料都具有卓越的防护效果, 且制得的轮胎胎侧外观无缺陷, 基本不喷霜。

抗氧剂Mark AO-80, 化学名称螺乙二醇双[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯], 结构式为:

制胶料喷霜并明显改善成品外观。国外企业推荐将防老剂TAPDT与减量的防老剂6PPD并用, 该产品在动态和静态臭氧老化条件下对轮胎胶料都具有卓越的防护效果, 且制得的轮胎胎侧外观无缺陷, 基本不喷霜。

与其他高分子材料助剂一样, 橡胶助剂也逐渐呈现出高相对分子质量、多功能、复合化等特点, 近年来多功能型和复合型橡胶防护体系助剂的研究和应用屡见不鲜。多功能橡胶助剂QDI, 化学名称N-(1, 3-二甲基丁基-N-苯基对酞二亚胺), 不仅具有耐臭氧性能, 还具有抗焦烧性能和降低混炼胶粘度的独特性能。复合橡胶助剂的研究更多, 例如胺类防老剂与胺类防老剂复合、酚类防老剂与亚磷酸酯复合、含硫复合防老剂等, 富莱克斯公司曾开发出防老剂QDI与硬脂酸盐的复合防老剂QDI-C18, 该产品比防老剂IPPD和6PPD的迁移速率更慢, 使胶料能保持较好的物理性能和动态力学性能。

1.2 硫化体系助剂

硫化体系助剂新产品主要为产生亚硝酸促进剂的替代产品, 以及硫黄给予体的替代产品。

“十一五”期间我国环保促进剂的生产与应用取得长足进展, 不仅促进剂NS和CBS产能和产量快速增长, 多种新型环保促进剂也成功产业化, 其中濮阳蔚林化工股份有限公司的促进剂品种较全面。

1.2.1 促进剂TBSI

促进剂TBSI, 化学名称N-特丁基双(2-苯并噻唑次磺酰胺)。与目前常用的促进剂NOBS, DIBS和DZ等相比, 促进剂TBSI在硫化温度下不产生致癌的亚硝胺, 可用于NR、SBR、BR和异戊橡胶(IR)等, 尤其适用于碱性较强的炉法炭黑胶料, 硫化活性大于促进剂CBS和NOBS等。

目前促进剂NS常与防焦剂CTP并用, 促进剂TBSI可以替代促进剂NS/防焦剂CTP体系单独使用。促进剂TBSI还具有遇水稳定、易于贮存的特点, 能明显提高NR胶料的抗硫化返原性能, 尤其适用于对抗硫化返原性能要求较高的厚制品。

促进剂TBSI合成路线主要有5种: 一是2-苯并噻唑次磺酰氯与伯胺化合物反应; 二是2-苯并噻唑次磺酰胺在基本无水条件下与1种25℃下离解常数(K_a)大于 1×10^{-3} 的酸反应; 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; 四是以正庚烷为溶剂, 促进剂NS和苯甲醛反应; 五是以正庚烷为溶剂, 促进剂NS与酸或酸酐反应。富莱克斯公司采用促进剂NS与酸反应的合成工艺, 德国朗盛公司则采用2-巯基苯并噻唑与叔丁胺催化氧化的合成工艺。

1.2.2 促进剂TB_zTD

促进剂TB_zTD, 化学名称二硫化四苄基秋兰姆, 为康普顿公司开发的秋兰姆类促进剂, 可以替代促进剂TMTD, TMTM和TETD。作为NR、丁腈橡胶(NBR)和SBR的快速硫化主促进剂或助促进剂, 促进剂TB_zTD的加工安全性能更好, 焦烧时间比促进剂TMTD更长。促进剂TB_zTD的相对分子质量大, 熔点高, 其难以分解, 不产生亚硝胺, 除了硫化速度稍低于促进剂TMTD外, 其他性能都与促进剂TMTD类似。

促进剂TB_zTD生产工艺为: 先用二苄胺、二硫化碳、氢氧化钠在30~40℃下合成二苄基二硫代氨基甲酸钠, 然后氧化得到产品。其合成工艺路线与促进剂TMTD相似。目前我国已成功开发了双氧水氧化一步法合成促进剂TB_zTD的清洁工艺, 减少了生产废水。

1.2.3 促进剂ZBEC

促进剂ZBEC, 化学名称二苄基二硫代氨基甲酸

盐, 白色至乳白色粉末, 为美国阿克伦公司和康普顿公司联合开发的二硫代氨基甲酸盐类促进剂, 不易产生致癌亚硝胺, 可用于替代促进剂PZ, ZDC和ZDBDC等。

促进剂ZBEC生产采用二步法工艺, 即二苄胺与碱、二硫化碳先在低温下缩合, 生成中间体二苄基二硫代氨基甲酸钠, 再与锌盐置换, 生成二苄基二硫代氨基甲酸锌。促进剂ZBEC可作为NR、SBR、三元乙丙橡胶(EPDM)、天然胶乳和合成胶乳的主促进剂或助促进剂, 其硫化温度较低, 操作安全, 是噻唑类促进剂的优良活化剂。促进剂ZBEC具有很好的抗焦烧性能, 在胶乳中也具有很好的防早期硫化性能。

1.2.4 抗硫化返原剂Perkalink900

抗硫化返原剂Perkalink900, 化学名称1, 3-双(柠糠酰亚胺甲基)苯, 是由富莱克斯公司开发生产的一种新型抗硫化返原剂。

抗硫化返原剂Perkalink900可以阻止胶料硫化返原引起的物理性能下降。其分子不直接参与硫化反应, 而是待硫化胶出现热降解时才修补破断的交联键, 以保持硫化胶的物理性能。当发生硫化返原时, 多硫化物交联键断裂, 生成环二硫化物和共轭二烯, 此时抗硫化返原剂Perkalink900被活化, 并与这些物质反应, 生成热稳定性和柔性好的C—C交联键, 从而补偿硫化返原损失的硫交联键。我国进行了抗硫化返原剂Perkalink900的应用试验, 结果表明, 无论硫化返原诱因是过硫还是高温, 抗硫化返原剂Perkalink900都能补偿胶料物理性能损失; 抗硫化返原剂Perkalink900在胶料即将出现硫化返原的情况下表现活性, 不会影响胶料焦烧时间和硫化程度, 无需调整配方或工艺。

1.2.5 硫化稳定剂Duralink HTS

硫化稳定剂Duralink HTS, 化学名称亚己基-1, 6-双(硫化硫酸钠)二硫化剂, 是富莱克斯公司开发生产的一种结构独特的新型后硫化稳定剂。

硫化稳定剂Duralink HTS直接参与硫化反应, 其分子中较长且具有柔性的六亚甲基嵌入橡胶分子间的硫原子交联键中, 赋予硫化胶优异的耐屈挠性能。该产品可提高胶料的耐热、耐老化、抗硫化返原、耐疲劳性能和动态稳定性; 如果用于硫黄/促进

剂硫化体系的NR胶料,不仅可以改善胶料的耐疲劳性能,还可以提高橡胶-帘线的粘合性能。硫化稳定剂Duralink HTS可以改善钢丝帘布胶料的抗硫化返原性能和粘合性能,改善胎侧胶的抗硫化返原性能与耐屈挠性能。硫化稳定剂Duralink HTS在厚制品或厚度有变化的制品中使用可以使整个制品均一硫化,在动态条件下的制品中使用可以改善抗疲劳性能;硫化稳定剂Duralink HTS在半有效硫化体系制品中应用,可以改善制品的抗疲劳性,保持动态稳定性;对抗撕裂性能、粘合性能与抗硫化返原性能要求高的制品来说很有意义。

1.2.6 多功能促进剂TiBTM

促进剂TiBTM,化学名称N,N,N',N'—四硫化四异丁基秋兰姆,是由美国固特奇公司开发的一种兼具次磺酰胺类助促进剂和防焦剂作用的多功能促进剂。

在SBR/BR并用胶中,促进剂TiBTM与促进剂TBBS和CBS配合使用,可以明显加快胶料硫化速度。在SBR/BR中,促进剂TiBTM是集助促进剂和防焦剂功能于一身的多功能助剂;在NR中,促进剂TiBTM的防焦烧效果不及防焦剂CTP,促进剂TiBTM主要作为助促进剂使用,能提高NR的抗硫化返原性能,且对胶料物理性能无不良影响。

1.2.7 其他

除以上产品外,还有一些值得关注和跟踪的硫化体系助剂,例如促进剂DTDM的替代品促进剂DTDC(二硫化二己内酰胺),美国Vanderbilt公司开发的ISO batyl Tuods(异丁基二硫化四甲基秋兰姆),美国固特奇公司开发的促进剂OTTOS(N-氧二亚乙基硫代胺基甲酸-N'-叔丁基次磺酰胺)和ISO-batyl Zimate(丁基二硫代胺基甲酸锌),美国尤尼罗伊尔公司开发的促进剂CBBS[N-环乙基-双-(2-苯丙噻唑)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。

1.3 加工助剂及其他

近年来防护体系和硫化体系助剂更新较慢,但是随着橡胶制品和轮胎加工工艺的不断发展,橡胶加工助剂新品种的研究与应用方兴未艾。橡胶加工助剂种类繁多,可以大幅提高胶料加工性能,其主

要发展趋势是多功能、高性能、绿色化和复合化。

1.3.1 塑解剂Renacit 11

环保塑解剂Renacit 11,化学名称2,2-二苯基甲酰胺二苯基二硫化物,作为有机二硫化物,该产品无毒、无污染、塑解效果好,对橡胶制品老化性能无影响,亦无喷霜现象,特别适用于高温密炼加工,是目前替代有毒塑解剂五氯硫酚的主要产品之一,武汉径河化工有限公司和大连天宝化学工业有限公司都已工业化生产。

塑解剂Renacit 11的合成方法主要有3种。一是苯并噻唑水解工艺;二是邻硝基氯苯与硫化钠、二硫化钠、硫化铵和双硫酸钠等反应制得产品;三是苯胺与硫酸先生成盐,再与硫氰化钠进行加成反应生成2-氨基苯并噻唑,然后在乙二醇存在下水解生成邻氨基苯硫酚,经过氧化反应合成2,2-二硫化二苯胺,最后与苯甲酰氯反应制得产品。

1.3.2 均匀剂

均匀剂是用来提高并用胶混合均匀性的加工助剂,是由不同极性低相对分子质量的树脂组成的混合物,与各种橡胶都具有良好的相容性。均匀剂生产企业一般不对外公开其产品的确切成分与配比。均匀剂一般通过原料或中间体热聚制得,也可将几种树脂按比例物理混合后造粒而得。

目前国内外主要使用的均匀剂有美国Struktol公司和德国Schil-Seilacher公司的均匀剂40MS,60NS,M40,HP55,TH10A以及德国DOG公司的H501B等。德国Schil-Seilacher公司的均匀剂40MS是脂肪烃和芳香烃的混合物,呈黑色或深色,特别适合于子午线轮胎;均匀剂60NS是脂肪烃与树脂的混合物,呈浅色;均匀剂M40是脂肪烃、环烷烃和芳香烃的混合物,兼具分散剂功能。近年来我国也相继开发出多种均匀剂40MS的同类产品,青岛渤西特化学工业有限公司的均匀剂已工业化生产,并已在国内轮胎企业中应用。

1.3.3 间苯二酚树脂

间苯二酚作为粘合剂在低温混炼时难分散,高温混炼时易升华,既危害操作人员健康,又易导致胶料喷霜,降低胶料粘合性能。因此许多新型间苯二酚给予体和预分散体应运而生,如美国Indepec公司开发的粘合树脂B-20-S、美国氰特公司开发的粘

合剂Alnovol®PN759、日本住友化学公司开发的粘合剂Sumikanol 620等改性酚醛树脂。这些产品的优点是甲醛和间苯二酚单体含量小,胶料混炼过程中无发烟现象,树脂与橡胶相容性提高,分散效果好,吸湿性下降,贮存期延长,胶料粘合性能提高。华奇(张家港)化工有限公司和山东阳谷华泰化工股份有限公司都成功开发出了间苯二酚粘合树脂产品。

1.3.4 其他

橡胶加工助剂新产品种类繁多,环保芳烃油是一个主要产品。欧盟2005/69/EC指令规定在轮胎及橡胶制品中8种PAHs含量不大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,且苯并芘含量小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2012年我国环保芳烃油需求量超过20万t,而我国生产的满足要求的环保芳烃油尚不足10万t。环保芳烃油在我国还有很大的发展空间。

高分散性白炭黑可以有效降低轮胎滚动阻力,仍是今后重点研究产品。高分散性白炭黑的发展重点应放在以下方面:运用纳米技术对普通白炭黑深加工,加快白炭黑表面改性剂的研发,研究提高白炭黑分散性的专用加工助剂(如新型硅烷偶联剂和高效分散剂),对大型化压滤和干燥设备进行创新并强化副产物硫酸钠及余热高效回收利用。

以生物质为原料合成的橡胶助剂也是未来的发展方向。与传统石化原料产品相比,以生物质为原料制备的橡胶助剂例如新型植物基环保增塑剂、植物淀粉类橡胶改性剂、木质素类辅助型防老剂、酶解木质素等,具有原料来源充足、可再生、环保低碳的特点,应引起国内外研究机构的高度重视。

2 橡胶助剂清洁生产工艺

工业污染与生态环境容量有限已成为我国经济发展中需要迫切解决的重大战略问题。未来我国橡胶助剂产业发展必须坚持低碳经济理念,不断开发清洁工艺,才能够真正做大做强。

2.1 硝基苯法合成对氨基二苯胺工艺

对氨基二苯胺是对苯二胺类防老剂4020和4010NA的专用中间体。目前我国部分企业已经掌握并拥有硝基苯法合成对氨基二苯胺工艺的自主知识产权,也建成了多套工业化生产装置。今后仍需要重点研究催化剂的选择与套用,副产物偶氮苯、氢化偶氮苯与酚氮的控制,加氢还原反应中传质传

热,以及催化剂分离等技术,形成新的拥有自主知识产权的硝基苯法合成对氨基二苯胺的工业化技术;在绿色清洁工艺的基础上,不断优化设备选型,达到减少设备投资、提高产品质量、降低生产成本的多重效应。

2.2 混合胺合成防老剂DTPD工艺

目前防老剂DTPD主要采用邻甲苯胺、苯胺和对苯二酚为原料缩合制成,近年来邻甲苯胺价格迅猛上涨,导致产品成本较高。相关企业应加快开发其他廉价胺类原料,如用混合二甲苯胺替代部分苯胺和邻甲苯胺,同时还应在产品的原料消耗、馏分回收再利用、废水处理工艺上加大开发力度,力争降低防老剂DTPD生产成本,满足我国巨型工程机械轮胎快速发展的需求。

2.3 促进剂M清洁工艺

促进剂M清洁工艺是目前橡胶助剂行业极为关注的问题。促进剂M相对清洁的生产工艺为:硫黄溶于二硫化碳后,与苯胺先后加入高压釜中进行高压合成;合成的物料以液态形式排入含有低温有机溶剂的萃取釜内,进行一次萃取、二次萃取、三次萃取,然后过滤、洗涤、干燥、粉碎、包装,即得成品;含有二硫化碳和硫化氢的废气导入冷凝器回收二硫化碳,然后进入超级克劳斯炉,将硫化氢转化成硫黄回收利用,剩余废气用液碱吸收;用液碱对萃取后的有机溶剂进行萃取,分液后,有机溶剂经过蒸馏冷凝回收利用,未冷凝的有机溶剂尾气采用碳纤维吸附(或深冷处理)/尾气焚烧技术工艺处理;蒸馏产生的废渣含有大量苯并噻唑与均二苯硫脲等,这些物质可以重新反应生成促进剂M的中间产物,应采用萃取技术和蒸馏技术将其中的有用物质回收。

促进剂M清洁工艺的研究重点应放在以下方面:添加催化剂、提高反应收率和降低副产物焦油产生量的中压合成技术;溶剂法精制后处理工艺中溶剂的选择;溶剂法萃取条件控制和安全防护措施;过氧化氢法合成促进剂DM的工业化技术。

2.4 气化一步法合成高热稳定性不溶性硫黄工艺

高热稳定性是不溶性硫黄最重要的性能。不溶性硫黄的热稳定性控制应参照富莱克斯公司不溶性

硫黄产品指标,在120℃下加热15 min后不溶性硫的质量保持率在40%以上。气化一步法合成高热稳定性不溶性硫黄技术的研究重点应集中在反应条件控制、设备制造、过程安全防护与产品加工等方面。山东尚舜化工有限公司和江苏圣奥化学科技有限公司已取得工业化成果,不溶性硫黄质量已达到国际先进水平。

2.5 固体酸催化合成防老剂RD工艺

目前国内外生产防老剂RD主要采用液体酸(如盐酸)为催化剂,废水量大、设备腐蚀严重。固体酸催化剂能克服这些缺点,应作为今后研究的重点。固体酸催化合成防老剂RD工艺的关键在于筛选出高效且价格相对较低的固体酸,降低固体酸法生产成本;对产品工艺控制或复配技术进行研究,生产出满足不同要求的多牌号防老剂RD。

2.6 间二异丙苯氧化法合成间苯二酚工艺

目前我国间苯二酚合成工艺主要有苯磺化碱熔法和间苯二胺水解法,这2种工艺均产生大量三废,其中苯磺化碱熔工艺由于污染严重且成本较高,许多装置已处于停产或关闭状态。尽管间苯二胺水解工艺污染相对较小,但仍然存在设备腐蚀严重、废水量大等问题。国外多采用间二异丙苯氧化法生产间苯二酚,同时副产丙酮,该法类似于异丙苯氧化制备苯酚/丙酮工艺,污染小、过程紧凑、便于连续化生产。美国伊斯曼公司等采用混合二异丙基苯氧

化法制备对苯二酚和间苯二酚,产品质量好、成本低,因此我国每年从国外进口大量的间苯二酚和对苯二酚。今后我国应重点研究和解决氧化和萃取分离技术的工程化问题。

2.7 其他

橡胶助剂清洁工艺的关键在于将污染消灭在合成工艺中,但受技术与资金等诸多因素限制,大部分橡胶助剂生产工艺都会产生大量三废,因此采取有效的三废处理技术目前显得尤为重要。近年来我国橡胶助剂三废(尤其是废水)处理技术研究已成为热点,如催化氧化、蒸发蒸馏浓缩、萃取、吸附、化学处理、生化处理等已经在工业生产中得到应用。今后我国橡胶助剂企业还应借鉴国外先进经验及其他有机废水处理的最新技术,如膜分离技术、新型活性污泥技术、络合萃取技术、催化氧化技术、大孔树脂吸附技术等,进行完善与改进,减少治理成本,提高治理效果。

3 结语

橡胶轮胎和橡胶助剂工业的东移为我国橡胶助剂产业的发展带来难得机遇,目前我国橡胶助剂工业已具有一定基础,但与轮胎工业快速发展的需求和国外先进产品与技术相比,仍存在一定的差距。只有依靠科技创新,我国橡胶助剂工业才能够不断由大到强、傲视同侪。

Technical Progress of Rubber Additives

Qi Lin¹, Liang Cheng²

(1.Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China;

2.China Sinopec Nanjing Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: In this review, the development and application of rubber additives are presented, including antioxidant 4030, antioxidant 4050, accelerator TBSI and TB_zTD, anti-reversion agent Perkalin900, peptizer, homogenizing agent and resorcinol resin. The technical progress of production processes of several rubber additives is reviewed, for example, 4-aminodiphenylamine from nitrobenzene, antioxidant DTPD from mixed amine, and thiazole accelerators through clean process. The growth of China rubber additive industry relies strongly on continuous technological innovation.

Keywords: rubber additives; antioxidant; accelerator; processing aids; clean process