

非轮胎用橡胶助剂产业现状及发展趋势

梁 诚

(中国石化集团南京化学工业有限公司,江苏 南京 210048)

摘要:近年来随着非轮胎橡胶制品性能提升和新品迭出,对配套的橡胶助剂的品质要求和需求量提高,非轮胎用橡胶助剂成为极具活力和前景的发展领域。本文介绍非轮胎用橡胶助剂的产业现状、市场需求、技术进展和发展趋势,提出非轮胎用橡胶助剂要向高性能化、绿色化、多功能化、个性专用化等方向发展,以全力支撑我国橡胶制品产业的高质量发展。

关键词:橡胶制品;橡胶助剂;产业现状;市场需求;发展趋势

中图分类号:TQ330.38

文章编号:2095-5448(2024)01-0005-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2024.01.0005



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎和非轮胎橡胶制品加工需要种类繁多的橡胶助剂。橡胶助剂对于改善橡胶加工工艺、节约能源、提高橡胶产品质量、赋予橡胶产品高性能、品种多样化起到举足轻重的作用^[1-2]。

轮胎用橡胶助剂与非轮胎用橡胶助剂品种有部分相同之处,但是也有很大区别。轮胎加工工艺基本成熟且变化不大,因此轮胎用橡胶助剂品种趋于集中化,主要是防老剂6PPD和TMQ、促进剂CBS和TBBS以及系列加工助剂。由于下游行业对橡胶制品高性能化、环保绿色化、耐候性能及不同场景应用的要求持续提升,而且橡胶制品加工工艺、形状、尺寸及原材料种类千变万化,带动了非轮胎用橡胶助剂的高性能化、绿色化、多功能化和个性专用化,非轮胎用橡胶助剂成为橡胶助剂行业研发最活跃,培育新产品、新技术和新市场的重要领域,成为橡胶助剂行业的“新蓝海”。

1 非轮胎用橡胶助剂应用领域及品种

橡胶制品具有高弹性、电绝缘性、柔软性、防

作者简介:梁诚(1968—),男,江苏徐州人,中国石化集团南京化学工业有限公司教授级高级工程师,江苏省化工行业协会技术委员会秘书长,学士,长期从事精细专用化学品开发与信息研究工作。

E-mail:fcclc@163.com

水性、缓冲减振作用等诸多良好的性能,随着下游行业的发展,对橡胶制品的需求也持续增大。

橡胶制品主要涵盖橡胶密封制品、减震制品、橡胶板材、硬质橡胶、橡胶海绵制品、橡塑发泡制品、胶板与防水卷材、胶辊、胶带、线缆、纺织用橡胶制品、鞋靴类、电绝缘制品、乳胶制品、胶黏剂、婴童和厨房用品、运动器材、医疗器械、车用零部件等,广泛应用于电子电气、轨道交通、汽车、国防军工、航空航天、核电新能源、远洋与海上作业、石油化工、医疗保健、高端装备制造、建筑建材等领域,其中不乏国家重点培育和鼓励发展的战略性新兴产业。

在非轮胎用橡胶助剂中,促进剂主要品种包括二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸酯类、磷酸盐类、秋兰姆类、噻唑类、硫脲类、醛胺缩合物等。防老剂主要品种包括巯基苯并咪唑类、烷基二硫代甲酸镍类、受阻酚类等。硫化剂主要品种包括吗啉类、双马来酰亚胺类、(甲基)丙烯酸锌、硫代己内酰胺类等。此外还有种类繁多的加工助剂,其中许多加工助剂品种与轮胎用加工助剂品种大体相同。

2 非轮胎用橡胶助剂产业现状

近20年来,随着全球橡胶工业的东移,轮胎和橡胶制品生产基地陆续迁往亚洲尤其是中国,刺

激和带动了我国橡胶助剂产业的高速发展。我国橡胶助剂企业通过不断的技术创新、优化产品合成工艺等方式实现了高速发展,形成了品种门类齐全、性能指标可靠、结构相对合理的产品体系。

非轮胎用橡胶助剂也不例外。据不完全统计,目前我国非轮胎用橡胶助剂产量约占全球非轮胎用橡胶助剂总产量的70%,我国已成为全球最大的非轮胎用橡胶助剂生产国和供应国,形成了以鹤壁元昊新材料集团股份有限公司、蔚林新材料科技股份有限公司、武汉径河化工有限公司、宁波艾克姆新材料股份有限公司等多家知名橡胶助剂企业为骨干,在国际上具有举足轻重地位的产业集群,为全球橡胶制品工业健康发展做出了巨大的贡献。

国内外主要非轮胎用橡胶助剂生产企业情况如下。

(1) 鹤壁元昊新材料集团股份有限公司。产品涵盖非轮胎用促进剂、防老剂、硫化剂、活性剂近50个品种,非轮胎用橡胶助剂产能为 $5.4 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。公司是品种全、产能大的非轮胎用橡胶助剂专业生产企业,也是国家专精特新小巨人企业,旗下拥有鹤壁元昊化工有限公司、鹤壁中昊新材料科技有限公司两家全资子公司。2021年公司非轮胎用促进剂的国内市场占有率为44.3%,位居国内第1位。

(2) 蔚林新材料科技股份有限公司。公司既生产轮胎用助剂,也生产非轮胎用促进剂、硫化剂,共计近30个品种。非轮胎用橡胶助剂产能位居国内第2位,年产量约为2.12万t。2014年公司在新三板挂牌上市,是国家专精特新小巨人企业。

(3) 武汉径河化工有限公司。非轮胎用橡胶助剂品种主要有硫化剂、塑解剂和促进剂等。公司拥有武汉和潜江两个生产基地,除生产非轮胎用橡胶助剂之外,还生产石油添加剂以及油田化学品等。

(4) 宁波艾克姆新材料股份有限公司。公司主要外购各种助剂并将其预分散制成橡胶制品用系列母胶粒产品。公司被工业和信息化部评选为第7批制造业“单项冠军示范企业”。

(5) 德国朗盛集团。全球知名的特殊化学品生产企业,产品涵盖轮胎用橡胶助剂和非轮胎

用橡胶助剂,其中非轮胎用橡胶助剂主要是促进剂,品种包括促进剂MBT,ZDEC,ZDBC,ZBEC,TMTD,TBzTD等。产品主要面向欧洲市场。

(6) 意大利Performance Additives公司。公司是欧洲最大的锌盐类促进剂生产商,原为全球知名橡胶助剂生产商富莱克斯公司的生产厂之一。主要产品为促进剂ZDEC,ZDBC,ZMBT,ZBEC,TBzTD等。产品主要面向欧洲、美国等市场。

(7) 印度国家有机化工实业公司。公司是印度最大的橡胶化学品生产商,生产轮胎用橡胶助剂和非轮胎用橡胶助剂,其中非轮胎用橡胶助剂主要产品有促进剂ZDEC,ZDBC,ZMBT,ZBEC等和PILGARD品牌硫化剂。产品主要面向印度和东南亚、美国等市场。

(8) 印度Yashao公司。公司位于印度古吉拉特邦达赫,主要生产润滑油添加剂和非轮胎用橡胶助剂。非轮胎用橡胶助剂主要产品有促进剂ZDEC,ZDBC,ZMBT,ZBEC等。

(9) 其他企业。主要有日本大内新兴化工株式会社、日本三新化学株式会社、美国阿克罗希姆公司、德国Konson化学公司、法国MLPC国际公司等。主要产品为非轮胎用促进剂等,品种单一、产量较小。

3 非轮胎用橡胶助剂市场需求

非轮胎用橡胶助剂市场与非轮胎橡胶制品产业发展和市场需求休戚相关。非轮胎橡胶制品可进一步细分为输送带、胶管、汽车零部件、建筑用橡胶制品和医用橡胶制品等。近年来非轮胎橡胶制品行业整体发展呈现研发力度增大、新品迭出、产业集中度不断提高的趋势,与轮胎行业相比展现出更强的活力和前景。

我国橡胶下游产品的耗胶量占比情况见图1。

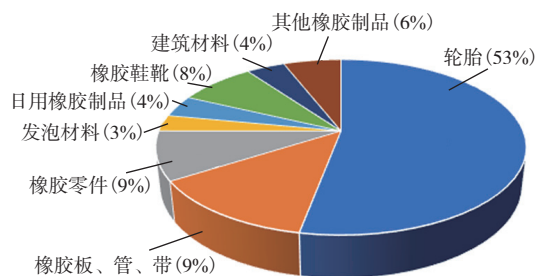


图1 我国橡胶下游产品的耗胶量占比情况

统计数据显示,2022年我国橡胶总消耗量约为1 570万t,其中非轮胎橡胶制品的耗胶量约为735万t,在橡胶总消耗量中的占比为47%,轮胎的耗胶量占比为53%。目前轮胎产能过剩,50%左右产量依赖出口,预计未来5年我国轮胎耗胶量将保持年均1%~2%的低速增长;非轮胎橡胶制品由于研发力度持续增大,新品迭出,应用场景和领域不断拓展,产量和品种持续增加,预计未来5年我国非轮胎橡胶制品的耗胶量将保持年均7.5%~8%的速度增长,耗胶量有望超过轮胎行业^[3-4],非轮胎用橡胶助剂需求也将保持较快增长态势。

我国已成为全球最大的重型输送带生产国,重型输送带正朝着高性能、环保、长寿命方向发展。橡胶管带应用领域与国民经济命脉产业深度融合,目前我国拥有300余家橡胶管带生产企业。

我国作为全球最大的汽车生产和消费国,汽车行业的发展驱动橡塑配件市场快速发展,精细化、高纯化是车用橡塑配件的发展方向。

橡胶制品在建筑行业的重要性愈加凸显,除防水、密封、抗震、隔音等功能型橡胶制品外,建筑隔震行业为传统橡胶制品市场带来新增量。

医用乳胶制品是医用橡胶制品中的最大消费品,全球疫情频发和人们良好生活习惯的养成带动国内外乳胶手套需求量持续上升。

此外,航空航天、大飞机、轨道交通、远洋与海上作业、核电新能源等领域对高性能橡胶制品的需求量也呈现快速增长势头。

非轮胎橡胶制品由于硫化工艺和硫化体系与轮胎不同,因此非轮胎用促进剂与轮胎用促进剂差别较大,而非轮胎用防老剂和加工助剂中的部分品种也可在轮胎中使用,因此分析非轮胎用促进剂的市场需求更具有现实意义。

2022年全球非轮胎用促进剂产能约为20万t,总产量约为17.5万t,其中国内产量约为12.5万t,在全球非轮胎用促进剂总产量中的占比约为72%。预计未来5年全球非轮胎用促进剂需求量将保持较快速度增长,到2027年将达到25.5万t,国内非轮胎用促进剂需求量(含出口量)将达到19.3万t,在全球非轮胎用促进剂总产量中的占比将进一步提升。但是非轮胎用促进剂现有产能无法满足未来市场需求,发展潜力较大,随着龙头企业新扩

建装置计划的设施,未来非轮胎用促进剂产能集中度将进一步提升。

硫化剂、防老剂和加工助剂等的需求也将随着橡胶制品产量增长而有所增加,未来其市场需求缺口不是源自产能,更多的是高性能和多功能化新品种。

4 非轮胎用橡胶助剂产业发展趋势

非轮胎橡胶制品领域研究和应用持续活跃,带动非轮胎用橡胶助剂产业迈向绿色化、多功能化、高性能个性化和生产集中化。

4.1 环保硫化体系推动品种绿色化

众所周知,在橡胶硫化过程中由仲胺为基础合成的促进剂分解后产生仲胺并与空气和配合剂的氮氧化物反应生成有害物质亚硝胺,其毒性问题成为全球促进剂领域关注的热点^[5]。非轮胎用促进剂主要集中在秋兰姆类和二硫代氨基甲酸盐类,传统秋兰姆类促进剂DPTT,TMTM,TMTD,TETD,TBTD将逐渐被不产生有害亚硝胺的环保型促进剂TIBTD,TBzTD,DDTS,TE等替代,其中促进剂TBzTD将成为主流品种。鹤壁元昊新材料集团股份有限公司在研合成技术的促进剂四(2-乙基己基)二硫化秋兰姆(TOT-N)^[6]由于相对分子质量大、熔点高、难以分解而成为极具发展潜力的非轮胎用秋兰姆类促进剂品种之一。

以促进剂ZDMC等为代表的传统二硫代氨基甲酸盐类产品将逐渐被不产生有害亚硝胺的ZBEC,ZEPC,ZDIBC,MC,UH-301等环保型二硫代氨基甲酸盐类促进剂替代。

常用的硫化剂DTDM是以仲胺为基础的硫黄给予体交联体系助剂,尽管其具有抗硫化返原特性和耐氧化性能好等特点,但是其易产生有害亚硝胺,目前多采用二烷基二硫代磷酸锌(ZDTP)和多功能助剂N,N'-间苯撑双马来酰亚胺(PDM)替代。鹤壁元昊新材料集团股份有限公司等企业在建的二硫化二己内酰胺(DTDC)和甲基丙烯酸锌(ZDMA)展现出良好的应用前景。同时改善抗硫化返原性能及耐疲劳性能的六亚甲基-双-硫代硫酸盐(Duralink HTS)和1,3-(柠康马来酰亚胺甲基)苯(Perkalink900)值得高度关注。

硫脲类促进剂也需要根据橡胶制品所用的胶

种和硫化体系而变化,采用3,4,5,6-四氢-2-嘧啶硫醇(PUR)替代常用硫脲类促进剂ETU(NA-22),DETU,DBTU等品种。由川口化学工业株式会社开发的硫脲类促进剂三甲基硫脲(TMU)在解决氯丁橡胶制品压缩永久变形问题方面具有优势。

4.2 下游产业加工需求推动产品多功能化

随着非轮胎橡胶制品新品种、新加工方式和应用范围拓展,再加上非轮胎橡胶制品企业整体规模偏小、产品多样化,对具有多种功能协同的橡胶助剂需求越来越多^[7],多功能化成为橡胶助剂的重要发展趋势之一。

行业内多采用复合和官能团“集成”等方式实现橡胶助剂多功能化。

不同品种的橡胶助剂复合复配是最常见的多功能化实现途径,其中各种组分之间的协同机理的研究和协效组分的开发将是未来橡胶助剂复合化技术发展的关键。

国外在橡胶助剂结构中引入不同官能团的研究和应用较早,主要集中在抗氧化、防老化助剂等领域,如日本室素公司在偶联剂结构中引入防老化基团,产品表现出偶联与防老化的双重功效;瑞士汽巴精化公司设计出含硫的酚类抗氧化剂,其同时表现出酚类主抗氧化剂和硫类辅助抗氧化剂的功效,显示出分子内协同效应。

近年来国内非轮胎用橡胶助剂行业也加快了多功能化产品的开发和生产,如促进剂PDM,ZDA和ZDMA,其中促进剂PDM在橡胶加工中既可作为硫化剂,也可作为过氧化物体系助硫化剂,还可以作为防焦剂和增粘剂;促进剂ZDA和ZDMA兼具过氧化物和硫黄这两种硫化剂的优点,且能明显提高橡胶制品的耐热老化性能。

华南理工大学朱立新等^[8]开发的4-甲基-嘧啶基二硫代氨基甲酸疏基苯咪唑硒不仅可以替代其他二硫代氨基甲酸盐类促进剂,还能够显著提高橡胶材料的耐热氧化性能。

青岛科技大学王盛等^[9]通过硅烷偶联剂KH560将芳香二胺接枝到木质素^[10]表面进行功能性修饰,制备的木质素基多功能橡胶助剂能够提高材料的耐热氧化功能,又能显著改善填料分

散性等。

多功能化成为非轮胎用橡胶助剂发展趋势之一,这对于规模大、品种多和研发实力强的龙头企业有利,因为拥有复配型橡胶助剂中多种产品生产能力的企业才具有一定的产品组合优势,一方面可提升客户采购的便利度,另一方面可巩固与客户的稳定合作关系。

4.3 成熟产业发展转型推动产品个性专用化

经过多年快速发展,非轮胎橡胶制品及其配套橡胶助剂产业步入成熟期和转型期新阶段,新阶段必须要有新的理念和思维,不能再沿用传统的标准化、规模化、同质化的惯性思维。随着非轮胎橡胶制品需求增加和应用领域拓展,非轮胎用橡胶助剂需求将呈现差异化、高端化、多样化和定制化的特点,产业发展将实现“订单经济”向“定制经济”的转型。

目前非轮胎橡胶制品的应用范围越来越广泛,由于每个客户需求不同,制品加工和定制要求也不同,传统生产方式已经不能满足这些需求,而非标定做橡胶制品成为新趋势。与之配套的非轮胎用橡胶助剂产业也必须树立高端化、个性化、多样化和定制化发展理念。

非轮胎用橡胶助剂行业应重点关注以下几个方面:一是与人类安全和健康相关的制品,如医疗、健康、食品包装材料行业用制品对绿色化助剂的需求;二是与双碳战略和绿色可持续发展相关的制品,开发满足生物基橡胶、弹性体及可降解橡胶材料加工所需的助剂产品;三是极度苛刻环境下的高性能、高稳定性先进制品,如航空航天、远洋与海上作业、核电等领域耐高温、耐化学品、耐极寒橡胶制品所需的高性能、高稳定性橡胶助剂产品。

4.4 优胜劣汰导致产业集中度不断提升

经过20多年高速发展,我国非轮胎橡胶制品行业呈现出产业集中度不断提升、研发投入持续增加、应用领域不断拓展的态势。我国非轮胎用橡胶助剂产业集中度也将随之得到进一步提升。分析原因如下。

(1)近年来国家对于化工行业和企业安全管理越来越严格,通过严苛的安全环保法规标准倒逼企

业转型升级,生产全流程自动化、安全风险管控系列信息化、环保设施和排放的高标准化、化工企业入园化、节能低碳绿色化等都需要大量甚至相对巨额资金的投入,一些规模小、品种单一的中小型企业无法承受,即便其投入资金,单位分摊成本急剧上升,同样导致企业市场竞争力的衰退。

(2) 研发创新能力是企业最重要的核心竞争力,也是企业发展的永恒动力,我国大部分非轮胎用橡胶助剂企业规模小、品种落后、研发平台缺失,一般是跟随大企业生产一些没有自主知识产权和核心竞争力的产品,经营状况不佳,同时又缺少研发的投入,最终企业运营进入恶性循环状态。

(3) 近年来我国非轮胎橡胶制品产业集中度不断提升,规模化企业数量越来越多,所需橡胶助剂直接向大型橡胶助剂生产企业采购,这进一步压缩了中小型非轮胎用橡胶助剂生产企业的市场空间。

(4) 发达国家和地区的橡胶助剂生产企业持续兼并重组,不断剥离自己的非主流业务,进一步强化核心竞争力,目前国外特殊或专用化学品企业的产品中非轮胎用橡胶助剂一般占比较小,业务将进一步萎缩,这将给我国非轮胎用橡胶助剂龙头企业腾出更多的国外市场。

目前我国非轮胎用橡胶助剂行业正步入大浪

淘沙、优胜劣汰的非常时期,国内外一些品种单一落后、规模较小、安全环保压力大的企业将被淘汰出局,产业集中度将会得到进一步提升,有利于现有龙头企业进一步做精、做大、做强。

参考文献:

- [1] 陈立来,梁诚.我国橡胶助剂产业现状与发展策略[J].橡胶科技,2021(5):213-217.
- [2] 王延栋.中国橡胶助剂工业发展现状和未来趋势[C].2023年橡胶助剂上下游产业大会及供需交流会论文集.烟台:山东隆众资讯有限公司,2023:1-17.
- [3] 佚名.橡胶制品行业:“十三五”高端产品实现国产化[J].中国橡胶,2022,38(2):13-16.
- [4] 佚名.橡胶制品行业:世界知名品牌从密封、减震制品突破[J].中国橡胶,2022,38(3):15-19.
- [5] 田野.环保硫化体系的形成与发展趋势[J].中文科技期刊数据库(引文版)工程技术,2022(8):171-174.
- [6] 李红良,刘俊勇,常帅军,等.一种N,N'-二烷基-N,N'-二苯基秋兰姆二硫化物的合成工艺[P].中国:CN 111116439B,2023-03-14.
- [7] 许春华.中国橡胶助剂的绿色化、智能化、微型化之路[J].中国橡胶,2018,34(1):28-33.
- [8] 朱立新,马建恒,顾家图,等.一种橡胶多功能助剂4-甲基嘧啶基二硫代氨基甲酸疏苯咪唑啉及其制备方法与应用[P].中国:CN 115716819 A,2023-02-28.
- [9] 王鹤,赵盛钦,李建兴,等.一种木质素基多功能橡胶助剂及其制备方法和应用[P].中国:CN 111892716A,2023-01-10.
- [10] 魏文慧,平清伟,盛雪茹,等.木质素型橡胶助剂的研究进展[J].中国造纸,2021,40(8):83-89.

收稿日期:2023-09-11

Status and Development Trend of Rubber Additives Industry for Non-tire Products

LIANG Cheng

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

Abstract: In recent years, with the improvement of the performance of non-tire rubber products and the emergence of new products, the demand for the quality and quantity of supporting rubber additives has been increasing. Rubber additives for no-tire products have become a highly dynamic and promising development field. This article introduces the industry status, market demand, technological progress, and development trends of rubber additives for no-tire products. It is proposed that rubber additives for no-tire products should be developed towards high-performance, green, multifunction, and personalized specialization, so as to fully support the high-quality development of China's rubber product industry.

Key words: rubber products; rubber additive; industry status; market demand; development trend