

我国非轮胎橡胶制品面临的机遇和挑战

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

1 机遇

近年来, 我国汽车产量和保有量激增(见表1), 给橡胶制品发展带来难得的机遇。

2 价格的挑战

生胶及其他辅料(配合剂、纤维、钢丝、钢材等)价格猛涨, 汽车持续降价, 汽车生产厂不断要求橡胶制品降价, 各大跨国汽车公司采取全球采购, 国内汽配市场假冒伪劣产品充斥, 这些都对橡胶制品生产厂构成严重的挑战。在当前的情况下, 很难满足汽车行业提出的“在保证产品质量的前提下进一步降低成本”的要求。

3 标准的挑战

为了保证汽车整车的质量, 汽车公司对橡胶制品采用先进的技术标准。尽管性能指标已全球化(ISO), 且有各国国标, 但许多汽车公司仍沿用自己的标准。例如大众汽车公司的散热器胶管, 既不执行国际标准 ISO4081, 也不执行德国标准 DIN73411, 而执行本公司的标准 VW TL680 (125℃级散热胶管)和 VW TL52361 (150℃级散热器胶管), 尤其是后一标准, 技术指标十分苛刻, 很难达到。不仅如此, 有些测试方法还采用自定的测试方法, 例如压缩永久变形的测定方法, 大众公司和奔驰公司都规定了自己的测定方法, 他们与国际标准、德国标准、美国 ASTM 和中国标准

等常用的测定方法(见表2)和测试结果(见表3)完全不同, 相差甚远。

4 介质的挑战

汽车发动机罩下温度越来越高(发动机功率越来越大, 发动机罩下越来越拥, 流线型设计使空气循环变差), 环保和排放要求也越来越高, 燃油短缺和价格高, 提高燃油燃烧效率、降低燃耗、开发新型燃油, 汽车使用的介质不断改进和更替, 对橡胶的耐热和耐介质性能不断提出新的要求。

4.1 燃油

汽车用燃油的演变见表4。由于新型燃油的使用, 传统的耐油橡胶制品使用的橡胶品种对有些介质不能适应。

4.2 空调致冷剂

由于禁用破坏大气臭氧层的致冷剂(如 R12 或 CFC12), 改用新型致冷剂 R134a, 对空调系统的润滑剂(冷冻机油)也作相应调整。原用于 R12 致冷剂的橡胶已不能适应 R134a。今后要发展为二氧化碳致冷剂, 届时还可能对橡胶有新的调整。

空调致冷系统的变化: R12/矿物油→R134a/PAG 油→CO₂ 致冷剂。

R12: 二氟二氯甲烷(CCl₂F₂), 即氟利昂 12;
R134a: 1, 1, 1, 2-四氟乙烷(CH₂F ° CF₃);
PAG: 聚亚烷基二醇。

表1 近年来汽车产量和私家车量 *1 万辆

年份	1995	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010	2020
生产量	145.3	158.3	163	183.2	206.9	233.4	325	455.7	519.6	600 *2	800 *2	1200 *2
总量	1040	—	1319.3	1452.9	1608.9	1802	2053.2	2400	—	3100 *2	5300 *2	14500 *2
私家车	230	—	—	424	625	—	969	1208	—	—	—	—

*1表中数据系根据来源不同的国内外资料整理得出。*2为预计数据。

表 2 压缩永久变形测定方法的比较			
来源	标准号	压缩率/%	测试程序
大众公司(德国、上海)	VW P3307	50	夹具从烘箱取出后,室温下恢复 3 h,松开夹具后 5 或 60 min 测量
戴姆勒—奔驰公司(德国)	DBL 5555	25(30~80 邵尔 A) 20(35~60 邵尔 D)	夹具从烘箱取出后,在室温下恢复 1~3 h,松开夹具后 30±15 min 测量
国际标准	ISO 815	25(30~80 邵尔 A) 20(35~60 邵尔 D)	夹具从烘箱取出后,立即松开夹具,试样在室温下恢复 30 min 测量
德国标准	DIN 53517	25(<80 邵尔 A) 15(80~90 邵尔 A) 10(>90 邵尔 A)	同上
美国标准	ASTMD 395	25	同上
中国标准	GB/T7759	25(10~80 IRHD) 15(80~89 IRHD) 10(90~95 IRHD)	同上

表 3 测试方法对压缩永久变形的影响					
试样	材质	硫化体系	邵尔 A 型	压缩永久变形/%, 120℃×22 h	
			硬度/度	国际标准 ISO 815	大众标准(5S 测) VWP330(7620min 测)
A	EPDM	过氧化物	63	20	65
B	EPDM	硫/促	70	41	62

表 4 汽车用燃油的品种的演变			
品种	牌号(标准号)	主要成分	备注
含铅汽油	—	四乙基铅、二溴乙烯或二氯乙烯捕捉剂	排放含铅废气,严重污染环境,已禁止使用
无铅汽油	90 号、93 号、97 号 (GB 码 17930-1999)	含有高辛烷值的烃类(如多支链烷烃和芳烃)	又称“高辛烷值汽油”,标号越大,辛烷值越高,对提高汽油机的热效率越有利
乙醇	E100(巴西)	100%乙醇	1985 年巴西新车 E100 的使用率达 96%
乙醇汽油	E10(美国) E10(中国,GB18351-2004) 根据使用汽油牌号不同采用不同的标志,如“E10 乙醇汽油 93 号”等	无铅汽油与变性燃料乙醇的混合物。变性燃料、乙醇则由燃料乙醇与变性剂(常用无铅汽油)组成(见 GB18350-2001)。	又称“Gashol”。我国使用玉米陈粮生产乙醇,已有河南省(2001.4)、黑龙江省(2005.4)开始使用,北京、上海等地陆续推广。美国和巴西的普及率较高
	E15(欧洲) E22(巴西)	E10;乙醇含量 10.0±2.0% E15;乙醇含量 15.0±2.0% E22;乙醇含量 22.0±2.0% (均为体积百分比)	
甲醇	M100(欧洲)	100%甲醇	—
甲醇汽油	M85(欧洲)	甲醇/汽油=85/15(体积)	用于特种汽车。M15[燃油 C/甲醇=85/15(体积)]用作试验用燃油被广泛采用
掺醚汽油	MTBE 汽油(美国) ETBE 汽油(法国)	汽油/甲基叔丁基醚的混合物 汽油/乙基叔丁基醚的混合物	上世纪 90 年代后期,美国禁止使用 MTBE 汽油
DME 燃油	DME	二甲基醚	1997 年日本开设试验工厂,2002 年向中国输出技术,2004 年上海公共汽车开始试用;DME 对人体无害,不破坏臭氧层
GTL 柴油*	GTL-1(商品名 Sarasol,马来西亚 Shell 公司) GTL-2(商品名 Sarapar,马来西亚 Shell 公司) GTL-3(商品名不详,南非 Moss gas 公司)	由天然气或煤为原料合成 常温常压下为液体。化学式: C _n H _{2.13n} (普通柴油为 C _n H _{1.87n})	硫含量和芳烃含量极低,排烟浓度比柴油低得多

* GTL 系 Gas to Liquid 的缩写。

表 5 合成制动液的成分					
品种		基本组分	沸点/℃		应用
中国(QC/T12981-2003)	国外		ERBP*	WERBP*	
HZY-3	DOT3	乙二醇醚+聚乙二醇	205	>140	—
HZY-4	DOT4	含有 40%~80%硼酸酯的乙二醇醚	>230	>155	—
HZY-5	DOT5	硅酮	>260	>180	军用车
—	DOT5.1	—	—	—	老式车
—	LHM	矿物油	—	—	雪铁龙,罗斯罗伊斯

* ERBP——平衡回流沸点;WERBP——湿回流平衡沸点。

4.3 制动液

用于醇型制动液(蓖麻油/乙醇或丁醇)的橡

胶制品(制动皮碗、制动胶管等)基本上使用 NR,

但近年来国内外大量使用的合成制动液(见表

5), NR 不适用。

5 环保的挑战

2001 年初, 笔者曾对橡胶制品的环保问题和对策作过评述, 此后, 国内外的环保政策对橡胶制品提出更苛刻的要求, 其中欧盟的限制最严, 表 6 为汽车排放标准, 低排放甚至“零排放”(例如 ZEV), 迫使汽车采取进一步提高燃油燃烧效率的措施, 导致橡胶制品在更高的强度下工作, 传统的橡胶品种和配方难以承受。近年来, 欧盟在环保方面颁布了一系列指令(指令高于成员国的标准和法规)。例如 ROHS 指令(“Restriction on Hazardous Substance Directive”, “限制有害物质的指令”)针对不同产品中的有害物质做出限制, 其中 2003-07-01 颁布的“2003/52/EC 指令”最为严格, 规定“从 2006 年月 1 日起, 投放市场的新的电气和电子设备不含有铅、汞、镉、6 价铬、多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)”。而早先的一些欧盟指令(“关于树脂、涂料、油墨的 ROHS 指令”、“关于包装废弃物指令”以及报废车辆指令——ELV 指令等)中还给出了一定的限制值(见表 7)。虽然欧盟 ROHS 指令未明确列出“橡胶”, 但国外公司将“橡胶”视同“树脂”等同限制, 而且目前不同公司所规定的限制值不同。例如 A 公司的限制值: “镉 $\leq 75 \times 10^{-4}(\text{m})\%$, 铅、汞、6 价铬、PBB 和 PBDE 均 $\leq 0.01(\text{m})\%$, 卤素(溴、氯、氟、碘)为 0”。

此外, 欧盟和德国、丹麦、日本等国家的一些法规还对一系列物质进行限制, 例如禁止使用多氯联苯(PCB; $\text{Cl} > 3$)、短键氯化石蜡($\text{Cl} 10 \sim 13$)、破坏大气臭氧层物质(如氟氯烟——氟利昂、四氯化碳)等, 限制使用特定的有机锡化合物[如

三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPT), $\leq 0.1(\text{m})\%$]、甲醛(德国 $\leq 0.001(\text{m})\%$, 丹麦 $\leq 0.15 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$)以及 PAH(多环芳烃)等。

欧盟还规定, 从 2005 年 7 月 1 日起禁止在高压胶管和燃油胶管中使用含铅硫化助剂和稳定剂。

欧盟指令 2002/61/EC 和 Oko—Tex Standard 100-2002 分别对 22 种和 23 种共计 24 种由偶氮着色剂生成的特定胺做出限制(见表 8)。而目前使用的许多橡胶用着色剂都含有偶氮结构。另外, 据测定, 北京大气污染源中, NO_x 排出量的 68%、CO 的 76%起源于汽车, 含有仲胺结构的橡胶助剂会与氮氧化物(NO_x)反应生成致癌物质——N-亚硝胺。德国法规 TRGS552(1988 年 1 月实施)规定了 12 种限制的 N-亚硝胺, 表 9 列出产生 12 种亚硝胺的名称, 以及会生 N-亚硝胺的橡胶助剂, 不产生 N-亚硝胺或低 N-亚硝胺的助剂列于表 10。由表 9 和表 10 可见, 产生 N-亚硝胺的助剂大多是目前橡胶制品胶料配方中常用的助剂, 特别是 2003 年 5 月欧盟发表的“未来化学品的政策战略”白皮书中将硫化剂 DTDM 和秋兰姆促进剂产品列入限制淘汰的有效限制使用的化学品, 如此的限制措施会给生产带来严重的影响, 而替代助剂(见表 10)又多是新型助剂, 价格较高, 增加橡胶制品的成本。

不仅橡胶助剂, 生胶也开发出无亚硝胺的品牌, 例如: NBR—Europrene N Green(意大利埃尼公司), SBR-1500E、1712E(中国中华公司)。

对粘合剂也提出环保要求, 不含氯化橡胶不含氯化溶剂, 无重金属和无破坏臭氧层的物质。国外的知名粘合剂公司已开发出一些环保型粘合剂。

表 6 轻型汽车排放限值*

中国标准	排气污染物排放限值/($\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$)			蒸发污染物排放量/ $\text{g} \cdot (\text{试验})^{-1}$	备注
	碳氢化合物 (HC)	氮氧化物 (NO_x)	碳氢化合物 和氮氧化物 (HC+ NO_x)		
GB 18352 * 1—2001 (中国 I 阶段)	—	—	0.97	< 2	相当于欧洲 1 号(Euro1), 2000-04 实施
GB 18352 * 1-2001 (中国 II 阶段)	—	—	0.5	< 2	相当于欧洲 2 号(Euro2), 2004-07 实施
GB 18352 * 1-2005 (中国 III、IV 阶段)	0.2	0.15	—	< 2	II 相当于欧洲 3 号和 IV 相当于 4 号(Euro3 和 Euro4) 2007-07-01 实施。北京市决定 2005 年底提前实施 III 阶段

* 第 1 类车, 燃料为汽油。

表 7 欧盟对几种主要有害物质的限制值

单位: 10⁻⁴(m)％

物质	电气、电子	树脂、油漆、油墨	包装材料	报废车辆
铅(Pb)	0	75	100	1000(PbO)
镉(Cd)	0	1000	100	100
汞(Hg)	0	1000	100	—
六价铬(Cr(6V))	0	1000	100	—
多溴联苯(PBB)	0	1000	100	—
多溴二苯醚(PDE)	0	1000	100	—

注: 10⁻⁴(m)％表示 10⁻⁴(质量)％, 1× 10⁻⁴(m)％= 1 ppm。

表 8 不许产生的特定胺一览表 *

No.	CAS No. (CA 登录号)	胺类物质
1	60-09-3	4-氨基偶氮苯
2	90-04-0	邻氨基苯甲醚
3	91-59-8	2-萘胺
4	91-94-1	3, 3'-二氯联苯胺
5	92-67-1	4-氨基联苯
6	92-87-5	联苯胺
7	95-53-4	邻甲苯胺
8	95-69-2	4-氯磷甲苯胺
9	95-80-7	2, 4'-二甲苯二胺
10	97-56-3	邻氨基偶氮甲苯
11	99-55-8	5-硝基邻甲苯胺
12	101-14-4	4, 4'-亚甲基双(2-氯苯胺)
13	101-77-9	4, 4'-二氨基二苯甲烷
14	101-80-4	4, 4'-氧联苯胺
15	106-47-8	对氯苯胺
16	119-90-4	3, 3'-二甲氧基联苯胺
17	119-93-7	3, 3'-二甲基联苯胺
18	120-71-8	氨基对甲苯甲醚
19	137-17-7	2, 4, 5'-三甲苯胺
20	139-65-1	4, 4'-硫代二苯胺
21	615-05-4	4-甲氧基对苯二胺
22	838-88-0	3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷

* 限制值: 30× 10⁻⁴(m)％。

表 9 德国 TRGS 552 规定限制的 N-亚硝胺

No.	N-亚硝胺名称	产生 N-亚硝胺代表性的助剂		
		促进剂	硫化剂	防老剂
1	N-亚硝基二正丁胺	TBTD、BZ、TP	—	NBC
2	N-亚硝基二乙胺	TETD、EZ (ZDC)、TTFE、SDC	—	—
3	N-亚硝基二异丙胺	DIBS	—	—
4	N-亚硝基乙基苯胺	PX	—	—
5	N-亚硝基甲基苯胺	ZMP	—	—
6	N-亚硝基哌啶	TRA (DPTT)、ZP、PPD	—	—
7	N-亚硝基二乙醇胺	—	—	—
8	N-亚硝基二甲胺	PZ、TMTD、TMTM、TTCV、TTFE	—	—
9	N-亚硝基二丙胺	—	—	—
10	N-亚硝基甲乙胺	—	—	—
11	N-亚硝基吗啉	NOBS、OTOS、MDB	DTDM	—
12	N-亚硝基吡咯烷	—	—	—

注: PPD: 亚戊基二硫代氨基甲酸哌啶; SDC: 二乙基二硫代氨基甲酸钠; TP: 二丁基二硫代氨基甲酸钠; TTCV: 二甲基二硫代氨基甲酸铜; TTFE: 二甲基二硫代氨基甲酸铁; ZUPC: 甲基苯基二硫代氨基甲酸锌; ZP: 亚戊基二硫代氨基甲酸锌。

表 10 无/ 低 N-亚硝胺的代表性橡胶助剂

类别	品种	备注
促进剂		
噻唑	M、DM、MZ、CMBT	—
次磺酰胺	CZ、NS (TBS)、OTTBS、CBBS、TBSI、AMZ	CZ、NS、AMZ、CBBS 替代 NOBS; OTTBS 替代 OTOS; TBSI 替代 NOBS 和 DIBS
呱	D、DOTG	—
二硫代氨基甲酸盐	DBZ(ZBEC)、IZ	替代 BZ、EZ、PZ 等
二硫代磷酸盐	ZDTP	替代 BZ、EZ、PZ 等
秋兰姆	TB ₂ TD、IT、IU	替代 TMTD、TETD、TMTM、TRA 等
黄原酸盐	ZIX、ZBX	—
其他	H、808	—
硫化剂	DTDC	替代 DTDM

注: AMZ: 2-叔戊基苯并噻唑次磺酰胺; CBBS: N-环己基-双一(2-苯并噻唑); CM BT: 硫基苯并噻唑环己胺盐; DBZ: 二苯基二硫代氨基甲酸锌; IT: 二硫化四异丁基秋兰姆; IV: 一硫化四异丁基秋兰姆。OTTBS: N-一氧二亚乙基硫代氨基甲酰-N'-叔丁基次磺酰胺; TBSI: 叔丁基二苯噻唑次磺酰胺; TB₂TD: 二硫化四苄基秋兰姆; ZBX: 正丁基黄原酸锌; ZDTP: 二烷基二硫化磷酸锌; ZIX: 异丙基黄原酸锌; 808: 正丁醛苯胺缩合物。DTDC: N、N'-二硫代二己内酰胺。

6 外资的挑战

外资大量涌入, 由合资趋向独资, 汽车橡胶制品市场竞争更为激烈。据不完全统计, 由上世纪 90 年代至今, 有影响的非轮胎汽车橡胶制品外资企业达 60 ~ 70 家。若不含港台企业, 主要外资企业工厂数量有 38 家, 其中合资 21 家, 独资 17 家, 包括日、美、德、意、法、俄等国, 日资工厂占 71%, 其中不乏世界知名企业。外资企业的产品品种涵盖汽车用胶管、胶带、密封条、油封等密封件、减震件各个领域。

▲2006 年 3 月 21 日, 财政部、国家税务总局联合下发通知, 规定自 2006 年 4 月 1 日起, 对我国现行消费税的税目、税率及相关政策进行调整。其中, 调整汽车轮胎税率, 将汽车轮胎 10% 的税率下调到 3%; 子午线轮胎免征消费税。这样调整后, 斜交轮胎税率调至 3%, 可适当减轻斜交轮胎生产企业的税收负担, 子午线轮胎企业发展继续受到鼓励。

王文生