国外橡胶助剂行业进展

樊云峰
（山西省化工研究所，山西 太原　030021）

1993 ~2003 年，美国橡胶助剂用量年均增长不到 1%，而中国增长近 11%，2003 年，中国橡胶助剂消费量超过美国，成为世界上最大的橡胶助剂市场。助剂消费量排在中国和美国之后的依次为日本、德国、印度、法国、韩国、巴西、俄罗斯及中国台湾。国外研究表明，到 2010 年全球橡胶助剂用量年均增长率约 3.8%。2010 年全球橡胶助剂用量将增长至 98 万 t，其中防老剂和促进剂分别为 36.26 万 t。

1　主要助剂企业发展动态

1.1　富莱克斯公司

近年全球性行业竞争不断加剧，轮胎制造也在向亚洲和东欧转移，西欧、美国和日本等橡胶助剂发展较早的国家和地区的橡胶助剂企业压力越来越大，他们正在加紧重组、整合及生产转移，以便更好地发挥优势。

目前世界四大橡胶助剂公司为富莱克斯（Flexsys）公司、康普顿（Crompton）公司、朗盛（Lanxess）公司和爱格富（Agrofert）集团。其中前三家企业的销售额约占全球橡胶助剂销售额的一半。

1995 年，当时橡胶助剂销售额排名世界第一的孟山都公司和排名第四的阿克苏诺贝尔公司将其橡胶助剂业务合并，出资各半合资成立了橡胶助剂专业公司富莱克斯（Flexsys）公司不溶性硫黄。产品包括防老剂、促进剂、不溶性硫黄和防焦剂等系列化助剂品种，品牌为广大橡胶企业熟知。占据美国 35%的市场份额、西欧 45%的市场份额，并向中国、日本等国销售助剂。2004 年 2 月，富莱克斯公司宣布关闭其设在美国西弗吉尼亚州 Nitro 的促进剂工厂，收缩促进剂业务；并在马来西亚建设了不溶性硫黄生产装置。

该公司发明了硝基苯 – 苯胺路线生产对苯二胺类防老剂中间体 RT 培司的工艺，与传统工艺相比，减少了 74%有机废料、99%无机废料和 97%废水。该公司也因该技术对减少废物和有益环保方面所作出的重要贡献，获 1998 年 "美国绿色化学总统奖 "。该公司在其位于比利时安特卫普的工厂生产防老剂中间体 RT 培司，年产能为 3 万 t。为了充分发挥这一优势，捍卫其世界最大防老剂供应商的地位，该公司又于 2004 年 6 月将 RT 培司产能扩大了 30%，另外还有进一步的扩产计划，估计到 2006 年底前将通过追加投资实现产能再扩大 10%的目标，以最有效地降低成本，满足全球对苯二胺类防老剂市场需求的增长和新产品 QDI 扩能的需求。

2002 年 12 月，富莱克斯公司将其非污染酚类防老剂业务出售给了大湖化学公司。2004 年 5 月该公司收购了大湖化学公司的防老剂特殊品种 Anox HPG（即二、三、四聚体含量高的防老剂 RD），这一品种主要用于轮胎。此举使富莱克斯公司的轮胎用防老剂业务得到更强大的增长。富莱克斯公司在中国上海和北京设有代表处，销售其不溶性硫黄、防老剂等产品。

1.2　康普顿公司

康普顿公司近年收购了尤尼罗伊尔（Uniroyal）化学公司和 Witco 公司，并在 2005 年 3 月宣布将以 15.4 亿美元的价格收购其竞争对手大湖公司。据最近报道，康普顿公司斥资 20 亿美元完成了对大湖的兼并，变身为 Chemtura。该公司年销售收入约 37 亿美元，成为继罗门哈斯和安格（Engelhard）之后上市的美国第三大精细化学品公司。最近几年，该公司的防老剂业务不太好，赢利状况差，该公司已制定了短期改革措施，将削减防老剂产能 2 万 t，还将相应降低防老剂中间体的产量。2004 年 9 月，该公司宣布所有的对苯二胺类抗臭氧剂价格每千克上调 1.32 美元，同时促进

剂等助剂价格也有上调。2003 年,康普顿公司在中国镇江建立丹阳康普顿化工有限公司,主要在中国国内购买促进剂,然后进行造粒,产品销往亚太地区,以增强在亚洲地区的竞争力。南京康普顿曙光有机硅化工有限公司成立于 2002 年 8 月,我国的南京曙光化工集团公司参股,生产氨基硅烷偶联剂,年产能为 1500t。

1.3 朗盛公司

2004 年 4 月,德国拜耳公司进行业务整合,将其有机中间体、橡胶助剂和聚合物等从核心业务中剥离出来,包括其在海外的相关业务,划入新成立的朗盛公司。2005 年 1 月 30 日,朗盛公司在德国法兰克福上市。目前该公司员工约 19600 名,年销售额 50 亿欧元。该公司的助剂产品齐全,历史悠久,在西欧、美国等国家和地区都有极高的市场份额。在中国,该公司与安徽铜陵信达化工公司和安徽铜峰电子公司合作,组建安徽铜峰信达化学有限公司。采用朗盛的先进技术生产橡胶防老剂 4020,其化学名称为 N-(1,3 二甲基丁基)-N′-苯基对苯二胺,将于 2006 年下半年投产。生产基地设在铜陵经济技术开发区。但是朗盛的持股比例极小。朗盛希望通过合资扩大其在中国市场的占有率。朗盛明确地定义了其中国策略:避免大量投资。目前朗盛正在着力寻求与中国其它企业合作成立合资公司。外商传统的独资"圈地造厂"的投资方式,可能将被朗盛弃用。

1.4 爱格富集团

捷克爱格富集团是捷克第一大化工公司,也是原来东欧最主要的橡胶助剂生产公司,生产促进剂、防老剂和防焦剂等多种助剂。其促进剂和对苯二胺类防老剂占全球市场份额的 15%,其硫化促进剂 CBS、NS 主要供应固特异、普利司通、米其林、倍耐力等世界著名轮胎生产商。爱格富集团在北京设有代表处,并在考察中国的促进剂和防老剂企业,寻求合作的机会。

1.5 其它企业

法国伊立欧(Eliokem)公司是收购了固特异精细化学品业务后才成立的公司,其 2002 年的销售收入达 2 亿欧元,其中的橡胶助剂业务包括非污染性防老剂、抗降解剂和弹性体改性剂等。2003 年 8 月该公司在浙江宁波投资新建抗氧剂生产厂,2005 年 7 月已经开工,主要生产包括 Wingstay L 在内的酚类抗氧剂。该产品用于天然胶乳已有数十年的历史,同时还可用于 ABS 等材料。建设该厂是为了加强该公司在全球塑料稳定剂市场的地位。

大内新兴化学株式会社是生产橡胶助剂的日本民族企业,产品包括促进剂、防老剂和塑解剂等多种助剂,该公司与濮阳蔚林化工有限公司和日本明成商社合资组建了蔚林大内化工有限公司,三方总投资 320 万美元,其中中方蔚林化工有限公司占 51%,日本大内新兴化学株式会社占 44%,日本明成商社占 5%。该公司整合了濮阳蔚林化工的人才优势、日本大内新兴化学株式会社的技术品牌优势和日本明成商会的国际营销网络,全力打造企业的核心竞争力。产品将由日本明成商会销往日本、韩国、美国、东南亚和西欧等地。2004 年 7 月 22 日,濮阳蔚林大内化工有限公司年产 5000t MBT 的橡胶助剂生产线正式建成投产。

甲基异丁基酮(MIBK)是中沸点溶剂,除用作涂料溶剂外,还适用于生产环氧树脂和橡胶防老剂等。三井化学公司是日本最大的 MIBK 生产公司,在三口县岩国有一座年生产能力 2.4 万 t 的装置。该公司的这套装置在满负荷运转。由于中国对 MIBK 的需求高速增长,为了提高其市场竞争能力,该公司认为应该在中国当地生产 MIBK,目前正在就选址建装置的细节问题进行研究,并将于 2005 年年底决定这套年产数万吨 MIBK 装置的投产时间。

法国罗地亚公司的业务主要集中在全球应用化学、专用化学品和精细化工领域,为加强其在苯酚市场的优势,该公司最近宣布将在中国建厂生产间苯二酚和对苯二酚。厂址选在上海附近,年生产能力为 1.2 万 t,计划在 2007 年初形成规模。此厂的建设将使该公司苯二酚的生产逐步从北美和欧洲转移到亚洲。

2 欧盟化学品新政策(REACH)

欧盟认为,为了保护人类健康和环境,保持和提高欧盟化学工业的竞争力,防止内部市场的分裂,增加透明度,与国际接轨,促进非动物试验,履行欧盟在 WTO 中的国际义务,有必要对现有化学品管理法规进行改革。欧盟委员会于 2001 年

2 月制定并发布了《未来化学品政策战略白皮书》, 于 2002 年 5 月完成了对《白皮书》中提出的新政策对商业影响的评估, 2003 年初公布修改后的《白皮书》, 2003 年 5 月 7 日推出了《关于化学品注册、评估、许可和限制制度》(REACH) 征求意见稿, 包含 7 卷 16 部分和 17 个附件。2005 年 1 月 19 日, 欧盟议会在布鲁塞尔召开了 REACH 联合听证会, 主要就 REACH 法案的可操作性以及要求和影响进一步评估, 提出了许多意见。当前欧盟委员会正在实施过度期战略, 为立法批准后实施 REACH 法规作多方面的准备, 继续进行对 REACH 影响力的评估, 建立欧盟化学品管理局。有人估计 REACH 法规将于 2007 年实施。

1. 重新对化学品进行区分, 即现有 100106 种化学品区分为 "现有物质 "及 "新物质 "两类。

2. 将已确定的 "新物质 "并销售达 10kg 的 2700 种要重新进行评价其对人体健康和环境的风险。包括 140 种已被欧盟成员国确定为重点物质进行综合风险评估, 一些橡胶助剂包括其内。

3. 建立专门机构负责对 "现有物质 "和 "新物质 "化学品进行注册、评估和许可, 并建立产量 1t 以上的约 30000 种化学品安全信息中央数据库和 "通知系统 ", 以维护公众的知情权。

4. 建立企业对生产、销售化学品的安全责任和道义责任并法制化。企业应当保证只生产、销售那些可以被安全使用的化学品, 应当向下游用户提供足够的安全信息。要求生产企业、进口商和下游用户要对其产品负责向社会提供全部信息和承担所需费用。

美国对化学品的安全已启动了立法提案, 要求在 2004 年底以前完成 2800 种大量生产的化学品的试验, 以取得目前在美国市场上使用的大多数化学品的毒性和生态毒性的信息。

REACH 关于现有化学物质分别按期限完成注册和复杂而分层次的免除注册的规定:

1. 每个制造商或进口商年销量在 1t 以下的化学品或制品中所含化学品年用量在 1t 以下的可免除注册; 大于或等于 1t 的化学物质有义务注册, 未注册不得制造或进口。

2. 大于 1000t 的化学物质以及 1t 以上属高度关注的化学物质 3 年内完成注册。

3. 100 ~ 1000t 的化学物质 6 年内完成注册。

4. 1 ~ 100t 的化学物质 11 年内完成注册。

5. 1 ~ 10t 之间的物质估计约有 2 万种, 注册时可免除提交 "化学安全报告 ", 减少了一些试验测试要求。

6. 现行制度中的政府举证改为产业部门举证。

7. 非分离出的中间体完全免除注册, 分离出的中间体必须注册, 但可简化要求, 年运输量超过 1000t 的有更多要求。

8. 聚合物在尚未建立起实用、经济的鉴别聚合物危害性的科学技术基准之前, 可全部免除注册。在聚合物中尚未注册的单体和其他物质, 含量超过 2%并且每年总量超过 1t 的要求注册。

9. 仅用于产品或科研开发的化学品, 可申请免除注册, 免除期限最长 5 年。可申请再延期 5 年。医药产品可延期到 10 年。

10. 现有其他法规已经覆盖另有规范的化学品(例如放射性物质、农药、食品添加剂、医药品等) 可免除注册。

我国有关部门研究认为, 一旦实施 REACH 制度, 我国将有至少 730 多种化学品面临注册、评估、许可的问题。出口欧盟的成本初步估算将增加 5%以上。

3　亚硝胺毒性问题、对策及其新型安全品种

德国已对 12 种含有亚硝胺类物质的暴露作出了限制规定(根据 TRG S552), 在加工、硫化和贮藏区域不得高于 2.5$\mu g \cdot m^{-3}$, 其他区域不得高于 1.0$\mu g \cdot m^{-3}$, 其中 5 种来自促进剂和硫化剂中的仲胺类物质, 包括二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二正丁胺和吗啉。因为这些会产生亚硝胺的物质有致癌危害, 美国、西欧等经济发达国家已自觉地开始了替换有害仲胺类助剂的计划。

在主促进剂中, NOBS(N-吗啉基-2-苯并噻唑次磺酰胺) 和 DIBS(N, N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺) 正在被替代, DZ 虽然也是仲胺结构, 但不在法规限制范围内, 所以, 仍可安全使用。由于 CZ 和 NS 比 NOBS 硫化速度快, 所以, 在多数应用中可用 CZ+防焦剂 CTP 或 NS+CTP 代替 NOBS, 以满足焦烧安全期的需要。富莱克斯公司的新产品 Santocure TBSI[N-叔丁基双(2-苯并噻唑) 次磺酰亚胺] 无亚硝胺问题, 焦烧期较长, 并能改善硫化橡胶的抗返原性。在热和潮湿条件

下的存放稳定性突出。NS 和 TBSI 比例各占一半的混合物与 NOBS 的硫化性能特征相匹配。在钢丝贴合胶料中, TBSI 与 NOBS 和 DZ 的性能相当。康普顿公司的促进剂 CBBS 化学名称为环己基 双苯并噻唑次磺酰亚胺, 价格比 TBSI 低, 可以替代 TBSI。

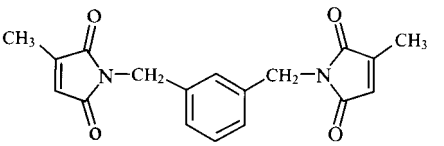
在辅助促进剂中, 需要替代 TMTD(四甲基秋兰姆二硫化物)、TMTM(四甲基秋兰姆一硫化物)、PZ(二甲基二硫代氨基甲酸锌)等品种。富莱克斯公司推出安全的 TB_zTD(四苄基秋兰姆二硫化物), 可以替代 TMTD, 并且焦烧时间更长, 适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶。在现代绿色轮胎中, 在次磺酰胺硫化体系中添加少量(0.1%~0.2%) TB_zTD 就能提高硫化速度而不损害焦烧特性。在 NA-22(乙撑硫脲)硫化的氯丁橡胶中, TB_zTD 用作防焦剂, 不会影响硫化速度。拜耳公司推出的 ZBEC(二苄基二硫代氨基甲酸锌)可以替代 PZ、EZ 等品种。同时 ZBEC 是一种速度非常快的主或助促进剂, 适用于天然橡胶与合成橡胶。在所有的二硫代氨基甲酸锌盐类促进剂中, ZBEC 具有最长的抗焦烧时间, 在乳胶中具有极好的抗早期硫化作用。在轮胎胶料中 ZBEC 也可作辅助促进剂替代 TMTM。ZBEC 和 TMTM 对促进剂 CZ 的活化作用类似, 二者的硫化特性几乎一致, 都是焦烧时间相对较长, 而硫化时间短。

莱茵化学公司生产的无亚硝胺毒性问题的 Rhenocure 系列复配促进剂, 为 75%~80%促进剂在 EPDM/EVA 中的预分散体, 是颗粒状产品。其中 AP1 是次磺酰胺和二硫代磷酸盐的混合物, 适用于天然橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶; AP2 是次磺酰胺、噻唑和二硫代磷酸盐的混合物, 特别适用于三元乙丙橡胶; AP3 是噻唑、二硫代氨基甲酸盐和二烷基二硫代磷酸锌的混合物, 特别适用于三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的快速硫化胶料。AP5 是噻唑和二硫代磷酸盐促进剂的混合物, 平均硫化速度、经济有效, 适用于三元乙丙橡胶、天然橡胶和丁腈橡胶。AP6 是给硫体、噻唑和二硫代磷酸盐促进剂的混合物, 适用于三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的适度快速硫化胶料, 压缩变形良好并能提高耐老化性。AP7 是噻唑、二苄基二硫代氨基甲酸盐和二烷基二硫代磷酸锌的混合物, 特别适用于三元乙丙橡胶和丁腈橡胶的快速硫化胶料。

4 高性能新产品的开发和应用

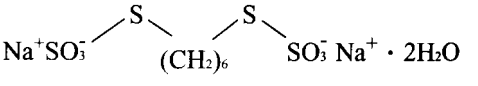
普通硫化体系的硫黄用量较大, 促进剂用量较少, 主要通过多硫交联键来交联橡胶, 所得硫化橡胶的耐疲劳性和撕裂性能良好, 但是, 多硫键受热易发生不可逆热分解和重排, 这会导致交联密度下降, 使得硫化橡胶物理性能不断恶化, 即返原。可以通过使用半有效或有效硫化体系、即较多促进剂较少硫黄、也就是主要通过单硫或双硫键交联橡胶, 这样虽然可以抑制硫化返原, 但会导致耐疲劳和撕裂性能下降。为此, 需要加入抗硫化返原剂, 既能抗返原, 又不影响硫化橡胶的其他性能。

富莱克斯公司的抗硫化返原剂 Perkalink 900 的化学名称为 1, 3-双(柠康酰亚胺甲基)苯(BCI-MX), 是世界上第一个以抗硫化返原剂名称销售的产品, 化学结构式如下:



BCI-MX 在胶料的硫化起始阶段不起反应, 当发生返原、硫黄交联键受到破坏时, 通过热稳定的 C-C 交联键来补偿, 即"交联补偿机理"。在普通硫化体系中加入 BCI-MX 后, 抗返原性好; 过硫化后具有生热低、定伸应力保持率高、耐疲劳性好、抗爆破性显著提高等优点。过硫化后的性能尤其能表征硫化橡胶的使用性能。

富莱克斯公司的后硫化稳定剂 Duralink HTS 化学名称为六甲撑 1, 6 双硫代硫酸钠二水合物(HTS), 化学结构式如下:



HTS 用于以硫黄为主体的普通或半有效硫化体系, 在硫化过程中, HTS 插入多硫键中形成既有硫、又有碳的多硫混杂交联键, 当橡胶在后硫

化或使用过程中受热时，上面的多硫混杂交联键逐渐地脱硫，形成单硫混杂交联键。这种单硫混杂交联键的形成，抑制了返原，增加了抵抗因过硫化、高温硫化和无氧老化而导致的交联密度改变的能力。这样就能减少与返原相关的物理和动态性能的下降。同时，由于混杂交联键比普通单硫键具有更大的柔顺性，就使得含 HTS 的胶料保持良好的动态性能，如撕裂强度和疲劳寿命。一般加入 1～1.5 份 HTS 就可改善镀黄铜钢丝帘线与橡胶的粘合保持力，同时硫黄配合量最好在 1.5 份以上，给混杂交联键的形成创造一个最佳环境，而且要注意配合硬脂酸和氧化锌。

已有的几类抗硫化返原剂都有抗硫化返原作用，但因作用机理不同，对硫化橡胶使用性能的影响也不同。BCI-MX 着重改善耐热氧稳定性，提高抗爆破性；HTS 着重改善抗撕裂、耐疲劳和钢丝帘线粘合性等性能。

拜耳公司的试验性产品 Vulcure KA 9188，这种助剂结构系全新的烷基硫键结构，提高胶料的热稳定性和抗返原性，老化后硫化橡胶的耐久性极其优异，过硫化后生热低，强度的保持率高。

研究中的促进剂 CDMPS 化学名称为 N-环己基 4,6-二甲基-2-嘧啶次磺酰胺，能够限制硫化胶热氧老化过程中模量和硬度的增大，保证初始形成的交联键保持不降解，从而使胶料性能变化最小。

美国固特里奇公司开发的 TiBTM 化学名称为 N,N,N′,N′-一硫化四异丁基秋兰姆，是一种具有防焦烧效能的多功能辅助促进剂。尤其是在丁苯橡胶/顺丁橡胶胶料中，TiBTM 配合促进剂 NS 或 CZ 的防焦烧效果与防焦剂 CTP 相同，同时 TiBTM 又使硫化速度明显增加，而防焦剂 CTP 却无促进剂的效果。相反，对于促进剂 CZ，防焦剂 CTP 还会引起硫化速度指数下降。但在加有促进剂 NS 或 CZ 的天然橡胶胶料中，TiBTM 的防焦烧效果不如防焦剂 CTP，TiBTM 主要起到助促进剂的效果。

尤尼罗伊尔推出了三嗪化合物 Durazone 37，作为非污染的抗降解剂主要用于轮胎胎侧，赋予抗臭氧活性、改善耐屈挠寿命。汽巴精细化工公司开发出的新型的胺类橡胶防老剂 Irgazone 997，具有防臭氧老化、防氧化和改进动态疲劳性能的特点。其最大优点是非污染性，可以替代对苯二胺类防老剂。富莱克斯公司的防老剂 QDI 化学名称为 N-二甲基丁基 N′-苯基对醌二亚胺，由相应的对苯二胺类防老剂经氧化反应而制得，主要用作长效防老剂，起着键合型防老剂和扩散型抗臭氧剂的双重功效，也能起到塑解剂的作用，既可降低胶料的粘度，减少混炼成本，还可防止天然橡胶在混炼过程中发生氧化降解，所以，硫化胶的性能很少甚至不受影响。另外，在有氧环境中，使用 QDI 作防老剂，比防老剂 4020 能减轻硫化返原现象。

新型硅烷偶联剂 NXT 的化学名称为 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷，辛酰基封闭了分子中的巯基硅烷部分，使得加工过程中硅烷分子与橡胶的反应活性降低。这种封闭有利于高温混炼，避免发生早期硫化和粘度增大，改善焦烧安全性。

为了保护环境，欧洲尽量使用不含锌的助剂。第一个不含锌的塑解剂是 XP1440，它降低天然橡胶粘度的效果与含锌的塑解剂 HT105 相同，硫化胶的动态性能也相同。但这种不含锌的新型塑解剂不能提供抗硫化返原性能。

（上接第 16 页）

根据我国下游主要加工企业的发展规划分析，未来 3 年的消费需求将稳步提高，按照 5%～6%的年均增长速度测算，2008 年丁苯橡胶总需求量将达到 70～72 万 t 左右。

5　结论

经上述分析预测，2008 年丁苯橡胶的供应量将超出消费需求容量，过剩能力达 6～7 万 t，因此，当前投资过热的苗头应加以适当控制；与之相反，顺丁橡胶产业的发展速度将略低于下游消费需求的发展，供应缺口达 3～5 万 t 左右。考虑到锦州、岳化等生产企业因原料和装置自身问题而导致间断性生产等因素，供应缺口可能还会更大些。因此，其它企业可审时度势、破除瓶颈，提高顺丁橡胶生产能力，以保证国内顺丁橡胶资源的供需平衡，积极促进行业良性发展。