

我国橡胶助剂生产技术进展

于江伟 温达 樊云峰

(山西省化工研究所 太原 030021)

自 1839 年固特异发现硫黄硫化剂以来,橡胶助剂不断发展,已自成体系,成为橡胶工业重要的原材料。助剂根据组成可分为无机添加剂和有机添加剂两类;根据使用目的可分为硫化体系、防护体系、补强填充体系和加工操作体系四大体系,但是由于补强填充体系大多是无机物,可纳入炭黑、白炭黑行业,所以也可将橡胶助剂分为三大体系,不包括补强填充体系。橡胶助剂品种大多数是有机物,其生产工艺随着有机合成工艺的发展而进步。本文简要介绍国内橡胶助剂行业的生产技术进展。

1 生产工艺绿色化

绿色化工、清洁生产正在成为化学工业的发展方向。我国助剂行业为生产工艺绿色化,从生产的源头杜绝污染作了大量工作。

促进剂 M 既是一种助剂,也是次磺酰胺类促进剂的中间体,产量较大。对其清洁工艺的研究一直是个热点。一般是用苯胺、二硫化碳和硫黄在 270~280℃、9~10MPa 条件下进行缩合反应,生成的反应混合物简称粗 M。粗 M 中主要含有纯 M 以及少量树脂状副产物,习惯上称之为树脂。传统工艺一般采用碱溶、酸中和、水洗等步骤来进行精制,除去树脂,得到精 M。这一工艺过程会产生大量的含盐废水。现在,河南滑县化工厂采用溶剂萃取法进行精制,杜绝了含盐废水的产生。具体工艺如下:将反应得到的粗 M 生成物加入有机溶剂中,充分搅拌,使树脂全部溶于溶剂中,然后过滤,得到精 M,树脂随同溶剂排出。排出的溶剂经过蒸馏回收套用,残留的树脂掩埋。另外,传统工艺用苯胺、硫黄和二硫化碳为原料合成促进剂 M,排放副产物硫化氢,一般需经克劳

斯炉焚烧,回收硫黄。可以采用新工艺,用硝基苯代替部分苯胺,硝基苯在反应釜中直接被副产的硫化氢还原为苯胺,硫化氢则被氧化为硫黄,继续反应生成促进剂 M。这就减少了剧毒废气硫化氢的排放量。

促进剂 NOBS、CZ 等次磺酰胺类促进剂一般是由精 M 和吗啉或环己胺为原料,经氧化缩合而制得。目前已经进行了改进。采用粗 M 为原料直接合成,省去精制 M 工序,节约了酸碱,减少了废水量。具体工艺举例如下:用粗 M 与 60% 的吗啉水溶液于 85℃ 反应 1h,降温至 35~40℃,保持此温度,在剧烈搅拌条件下滴加次氯酸钠溶液,1.5~2 h 内滴完。将反应温度升至 55~60℃,继续搅拌 2.5~3h。然后降至室温过滤,将固体水洗至中性,并且其中不含氯离子为止,烘干。

促进剂 NS 采用微压一步缩合工艺生产,全部反应过程完全密闭,呈微正压状态,叔丁胺/M 的摩尔比为 1.2。工艺举例如下:搅拌 M、适量水及少量非离子表面活性剂,35℃ 下滴加叔丁胺水溶液,滴加结束后保持 35℃ 搅拌 1h,升温至 55℃,滴加次氯酸钠溶液,用碘化钾淀粉试纸检验混合物,若呈蓝色则停止滴加,升温至 65℃ 维持反应 1h。然后,抽滤、洗涤、干燥。而传统工艺的叔丁胺/M 摩尔比一般大于 2,回收胺耗能较大;另外,传统工艺还要耗用碱和酸,产生的含盐废水量较大。

胍类促进剂已采用催化氧化工艺,以氧气或含氧气体作氧化剂,与传统工艺相比,几乎没有污染。催化氧化工艺如下:将二苯基硫脲、氨水和催化剂加入高压釜中,于 50~80℃、0.2~0.4MPa 下缓慢通入氧气,约通氧 4~6h。用乙酸铅检测,无黑色沉淀,说明反应完全。然后,将反应产物输

入蒸馏釜内,减压蒸氨。经水洗,离心、脱水,真空干燥,粉碎,过筛,得到成品。

秋兰姆类促进剂首先在德国实现了氧气催化氧化生产,年生产能力 1.28 万 t,收率高,废水量很少。合成 TMTD 的实例如下:将二甲胺和催化剂(铜、锰或铈等金属盐)加入装有异丙醇的高压釜内,加热,同时加入二硫化碳,然后将得到的淡黄色透明溶液加热至 50℃,强烈搅拌,并通入氧气。待反应液不吸收氧气后,将得到的白色结晶沉淀过滤,洗涤,干燥。山西原平同业化工厂采用这一工艺生产促进剂 TMTD 和 TETD,产品颜色很好,废水量比传统的次氯酸钠氧化法明显减少。但是这一反应由于是在有机溶剂中、富氧条件下反应,危险性较大,应加强防护。胍类促进剂的催化氧化工艺也应注意这一问题。研究表明,次磺酰胺类促进剂也可通过氧气氧化法生产,减少废水,但未见有工业化报道。

防老剂中消耗量大的品种主要是对苯二胺类 4010NA、4020 和酮胺类的 RD。对苯二胺类防老剂中间体 RT-培司一般都由防老剂生产厂自己配套生产,有多种工艺路线。近十年来,国内外对以硝基苯和苯胺为原料的工艺路线研究居多,并已投入工业化生产。在美国,这一工艺获得总统绿色化学挑战奖。这种新工艺用的原料品种少,先用硝基苯和苯胺缩合,然后加氢还原,无废气,废水几乎实现零排放,废渣明显减少。铜陵市信达化工有限公司采用这种新工艺生产 RT-培司,三废明显减少,产品质量良好。

防老剂 RD 的传统工艺采用强酸作催化剂,后处理工序比较复杂,废水较多。目前研究中的新工艺以固体酸作为催化剂,污染小。

2 原料配套、产品品种系列化

我国助剂行业的主要企业实现了原料基本配套、品种系列化。尤其是同一类化学结构的助剂生产工艺比较接近,原料、设备、生产经验等都可以互相借用,便于管理,技术成本较低,也能产生规模化效应。如在促进剂行业,一般都是自己生产促进剂 M,再以此为原料,生产促进剂 DM、CZ、NS、NOBS 等品种。对苯二胺类防老剂企业一般也是自己生产中间体 RT-培司,然后以此为中间体生产防老剂 4020、4010NA 等。产品链

加长,减少了中间环节,使生产经营成本得以降低。生产硅烷偶联剂系列产品的主要厂家南京曙光化工厂,也生产原料,产品的成本低,在国际市场上具有很强的竞争力,产品出口量不断增长,已成为全球主要的硅烷偶联剂生产厂之一。

各厂助剂品种更加丰富,形成系列化,而不是过去的单一品种。如南京化工厂生产促进剂、防老剂和间苯二酚,产品品种超过十个。促进剂厂如单县化工有限公司、天津有机化工一厂、永嘉化工厂等都生产 M、DM、CZ、NOBS、NS、DZ、D、TMTD 等多个促进剂大品种。防老剂厂如南京化工厂、山东泰安飞达助剂有限公司等生产防老剂 4020、4010NA、RD 等大品种。山西省化工研究所生产树脂硫化剂、增粘剂、补强树脂、抗硫化返原剂、分散剂、增塑剂等类助剂。山东阳谷华泰化工有限公司生产防焦剂、塑解剂、增塑剂、均匀剂等加工助剂。武汉径河化工有限公司生产增塑剂、分散剂、塑解剂、二硫代氨基甲酸盐类促进剂 BZ、PZ 等品种、浅色防老剂 NBC、增粘剂、补强树脂等系列化橡胶助剂。

3 造粒产品增加

助剂产品大部分是粉末状的,有粉尘易飞扬,不容易自动称量等缺点。为此,目前主要措施是进行充油和造粒处理,改善产品外观且无粉尘,可满足橡胶加工自动配料的要求。上海京海化工有限公司、振邦化工有限公司(原镇江二化)等厂将一些产品如不溶性硫黄、促进剂等充油,减少了粉尘污染,出口及内销形势良好。

目前促进剂和防焦剂主要通过湿法挤出造粒,如镇江二化、阳谷华泰化工有限公司等厂。促进剂湿法造粒干燥工艺如下:将经过固液分离后的湿促进剂料通过定量供料机加入连续捏合机中,捏合成半塑可挤出状态(捏合过程中可根据需要加入粘合剂或油),然后送入造粒机中造粒,最后进入流动流化床干燥机中干燥。增粘树脂、补强树脂、增塑剂 A、有机钴盐粘合剂等产品通过回转带式冷凝造粒机直接冷凝造粒,如山西省化工研究所、常州常京化学有限公司、武汉径河化工有限公司等厂。防老剂 4020 等品种具有“过冷结晶”现象,须通过预结晶器预结晶,然后冷凝造粒,如南京化工厂、山东圣奥化工有限公司等。这些

造粒设备都已经国产化,价格较低,主要生产厂家有南京三普造粒装备有限公司、武汉市东西湖金石机械厂等。

将助剂均匀地预分散在聚合物载体(其中还加有少量增塑剂或分散剂)中,然后造粒,所得产品被称为预分散化学品,简称预分散体。预分散体既有一般造粒助剂的优点,又使助剂在胶料中易分散,分散得也均匀,可有效地提高混炼效率和橡胶制品的质量。莱茵(青岛)有限公司和亚特曼化工有限公司的预分散助剂品种较多。目前主要是在子午胎、高档鞋和杂品中应用一些预分散助剂。

4 加快采用国际标准和国外先进标准

我国已经加入 WTO,助剂行业正在加快标准化工作的国际化工作,与国际接轨是当今国际标准化发展的一个重要特征,也是国际贸易发展不断推动的结果。ISO(国际标准化组织)是各国标准团体的世界性联合机构,制定国际标准的工作通常由 ISO 各技术委员会进行。我国橡胶助剂标准是由挂靠在山西省化工研究所的全国橡胶制品标准化技术委员会化学助剂分技术委员会归口,要求新标准采用国际标准或国外先进标准。近年报批的试验方法的国家标准大都等效采用 ISO 标准。例如,报批的国家标准《橡胶配合剂-硫黄-试验方法》等效采用 ISO 8332:1997《橡胶配合剂-硫黄-试验方法》,包括下列性质的试验方法:总硫含量,筛余物,油含量,不溶性硫,抗返原,酸度,80℃时加热减量,

灰分,砷含量。报批中的国家标准还有《橡胶配合剂-氧化锌-试验方法》,包括下列性质的试验方法:105℃挥发物、水溶物、酸碱度、筛余物、氮吸附表面积、氧化锌、铅、镉、铜、锰和酸不溶物。报批中的国家标准《橡胶配合剂-硬脂酸-定义及试验方法》包括下列性质的试验方法:碘值、酸值、皂化值、凝固点、水分及挥发分、不皂化物、组分、灰分、无机酸度、铜含量、锰含量、铁含量、镍含量。

近年还修订了几个常用助剂的国家标准,正在报批中。这些产品是促进剂 M、促进剂 DM、防老剂 RD、防老剂 4010NA。这些标准的编写格式都是按照 GB/T1.1-2000 和 GB/T1.4-2001 的有关规定进行,都采用了日本工业标准。报批中的促进剂 M 和促进剂 DM 的国家标准与原来国家标准的不同之处主要是:熔点测定装试样的温度、毛细管规格及升温速度不同,加热减量测定温度的范围不同,灰分测定温度不同。防老剂 4010NA 标准增加纯度的测定,防老剂 RD、4010NA 的外观都包括“粒状”产品,这也与近年助剂造粒的新趋势相一致。

5 结语

以上简要介绍了我国橡胶助剂在生产技术等方面的进展。另外,我国助剂行业普遍加强了管理,通过 ISO9000 认证,保证了产品质量,出口增加,整体竞争力增强。今后还须立足全球市场开展工作,努力打造世界名牌。

上接第 3 页

将其生产基地移师中国进行低成本生产,中国轮胎本地化生产的比较优势将荡然无存,届时,成本之争就将演变成为技术之争。

广州轮胎要提高入世后与国外品牌的抗争能力,就必须抓紧与高校、科研院所的联合,走产学研联合发展之路,加快建设国家级的技术开发中心,研制开发具有国际一流的技术品牌产品。

5.3 多渠道筹集资金,统一规划,分步实施

到 2010 年,广州轮胎企业要形成较强规模和

实力,需要 30 多亿人民币,特别是全钢子午线轮胎是高投入、高技术含量的产品,靠单一的投资主体既无能力,也不符合十六大提出的“实行投资主体多元化;积极推动股份制,发展混合所有制经济”的精神。为此,我们要通过招商引资,上市融资,进入资本市场等多渠道筹集资金,增强实力,壮大规模。考虑到广州的本田、风神等汽车建设发展,要尽快争取与尚未进入中国南部的日资国际轮胎巨头合作,提高广州轮胎为广州汽车工业的配套能力。