

橡胶助剂工业现状与发展分析(一)

梁 诚

(中国石化南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 介绍了橡胶助剂行业的国内生产现状; 分析了主要产品的国内外市场情况; 提出今后我国助剂行业要扩大装置规模, 高度重视产品的复配工作, 实施品种系列化, 大力开发新产品。

关键词: 橡胶助剂; 促进剂; 防老剂; 生产能力; 市场需求

橡胶助剂主要品种为橡胶促进剂和防老剂, 还有少量的品种繁多的加工助剂。20 世纪 90 年代中后期随着橡胶及轮胎工业逐渐东移, 橡胶助剂工业随之东移, 给亚洲地区尤其是我国橡胶助剂工业提供了快速发展机遇。随着我国汽车工业的发展, 子午线轮胎的大规模生产, 对助剂数量、环保高效品种的比例、原材料配套等提出更高要求, 刺激和带动了我国橡胶助剂工业快速发展, 目前我国已经成为全球最大的橡胶助剂生产与消费国。

国际橡胶助剂行业为了竞争的需要, 进行了较大规模的调整。近几年国内橡胶助剂行业由于市场需求和较高利润的刺激, 规模快速扩张。由于全球金融危机的严重影响和国内外橡胶助剂工业竞争日趋激烈, 我国橡胶助剂工业将进入一个较大调整和发展时期, 未来几年将是我国橡胶助剂工业发展的关键时期, 实施装置规模优质化、品种高效环保化、生产经营国际化将成为未来积极有效的发展策略。

1 生产现状

1.1 国外生产现状

2007 年全球橡胶助剂总产量为 90 万 t 左右, 其中促进剂为 41 万 t 左右, 防老剂为 38 万 t, 其余为加工助剂, 全球橡胶助剂生产与消费基本平稳。

随着经济全球化进程不断深入, 橡胶助剂行业竞争不断加剧, 亚太地区尤其是中国的崛起, 吸引了越来越多的外资轮胎企业的进入, 伴随着世

界橡胶工业, 尤其是轮胎制造业的东移, 世界橡胶助剂业也随之东移。国外橡胶助剂企业的发展正面临越来越大的压力, 盈利能力越来越小, 正加紧重组、整合, 甚至退出。目前国际上主要的橡胶助剂生产企业有美国的富莱克斯公司和科聚亚公司(原康普顿公司)、捷克的爱格富集团、德国朗盛公司, 这 4 家公司拥有全球约 65% 的橡胶助剂市场。

1995 年由美国孟山都橡胶化学品部和橡胶测试仪器部与荷兰阿克苏-诺贝尔橡胶化学品部以 50/50 的投资比合资成立了橡胶助剂生产公司富莱克斯化工公司。1997 年孟山都公司将聚合物及助剂业务剥离成立了首诺公司, 此后富莱克斯公司隶属于首诺公司和阿克苏公司; 自 2001 年开始, 两家合作伙伴一直计划出售其在富莱克斯公司的股份, 最终 2007 年初阿克苏公司将富莱克斯公司 50% 的股份转让给首诺公司, 富莱克斯成为首诺的全资子公司。2004~2007 年富莱克斯公司关闭了在美国和西欧的部分促进剂生产工厂; 迫于竞争的压力, 2008 年 6 月该公司又相继永久关闭防老剂 RD、防焦剂 PVI 和促进剂 D 的装置。

美国康普顿公司于 1996 年收购了美国尤尼罗伊尔公司橡胶助剂及部分其他业务, 成为全球主要橡胶助剂生产商之一, 鉴于全球原材料价格暴涨, 2004 年康普顿公司关闭了韩国 Ansan 和泰国 Rayong 工厂, 同时降低了位于美国路易斯安娜州盖斯马尔的防老剂中间体生产能力; 2005 年 3 月, 该公司收购了全球主要竞争对手美国大湖

公司,并更名为科聚亚公司,成为美国第三大专业化学品生产商。2007 年科聚亚公司又计划将其橡胶及助剂业务出售给雄狮公司,目前该工作正在进行中。据悉,雄狮公司对其合成橡胶(三元乙丙橡胶)生产感兴趣,对橡胶助剂业务并不热衷,因此希望将橡胶助剂业务仍保留在科聚亚公司名下。

2004 年 7 月德国拜耳公司决定把增长率相对较慢的化工产品独立出去,业务主要包括橡胶和塑料助剂及其中间体,成立朗盛公司,2005 年 1 月朗盛公司成立,成为一个独立的公司,拜耳不再参与朗盛的运营,其中原来拜耳公司的橡胶助剂业务全部由朗盛公司接管。成立后的朗盛公司宣称将高度重视亚洲尤其是中国市场,但是朗盛公司成立 2 年多来,橡胶助剂行业在中国仅参与铜陵橡胶防老剂投资建设,所占股份仅为 5%。据朗盛(中国)公司总裁透露,朗盛公司在中国重点发展塑料助剂及其中间体,如在山东潍坊已经建成投产的世界级水合肼和 ADC 发泡剂装置,而大手笔橡胶助剂合作建设目前尚没有明确目标和计划。

捷克爱格富集团是捷克第一大化工公司,该公司主营业务是化肥,该公司分别购买原来斯洛伐克的多乐斯公司的防老剂业务和斯洛伐克的伊斯确化学公司的促进剂业务,该公司主要产品是橡胶防老剂 4020 和促进剂 NS,产品主要供应东欧一些国家和地区,鉴于中国橡胶助剂的迅猛发展,该公司近年来一直没有扩大其产品生产规模,该公司 2003 年在中国北京设立的办事处主要销售该集团的化工产品,旨在强化其橡胶助剂业务在亚太地区竞争力,同时不断与中国企业进行洽谈,寻求合作的可能。

除上述 4 家主要橡胶助剂生产公司外,国外还有一些在国际市场上颇具影响力的橡胶助剂生产公司,如德国洛维公司、英国 ICI 公司、日本大内新兴公司、日本住友化学公司、韩国锦湖化工公司、法国伊立欧公司等。这些公司非常重视中国市场,如大内新兴公司、伊立欧公司已经在中国建设生产装置;韩国锦湖公司所用防老剂 4020 主要从中国购买中间体生产。

国外橡胶助剂经历 2003~2004 年装置减产、停产、关闭浪潮后,2004~2006 年全球橡胶助剂

供求初步平衡,在中国橡胶助剂于 2005~2006 年掀起的建设高潮冲击下,进入 2007 年国际橡胶助剂领域又出现一轮较大的重组、出售和关闭的风潮,除全球四大橡胶助剂生产商中的富莱克斯公司和康普顿公司转让出售外,还有一些其他橡胶助剂企业的业务变化,如韩国东洋化学公司停产橡胶促进剂;日本东丽化学公司停产了防焦剂 PVI,并与河南汤阴永新签订合作协议,从 2007 年开始在汤阴贴牌生产橡胶防焦剂;德国 Chemetall 公司将促进剂业务(主要是二硫代氨基甲酸盐)出售给富莱克斯公司。

从国外橡胶助剂 10 年来的变迁可以看出,随着全球橡胶、轮胎及其助剂业务东移及中国橡胶助剂工业的快速发展,给国外橡胶助剂生产商带来巨大挑战和压力,国外尤其是西方发达国家和地区橡胶助剂呈现以下发展趋势。一是国外主要橡胶助剂生产商全球所占的份额不断缩小,2002 年全球四大橡胶助剂生产商占近 80% 的市场份额,而到 2007 年减少到 65% 左右。同时国外许多二线的橡胶防老剂和促进剂生产企业已经无法忍受来自外部的强大竞争压力和今后更长时期的亏损,不得不无奈关闭许多生产工厂;对于没有赢利希望的业务,甘愿低价搭配出售,在出售过程中不得不将一些优良资产和助剂业务搭配起来出售给买方,预计未来一段时间内,国外一些竞争能力不强的橡胶助剂装置还有部分被关闭或者出售。

二是在橡胶助剂领域,西方发达国家和地区企业间的重组、兼并还在继续,希望通过这种办法来提高自身竞争能力,减少竞争对手,因此未来一段时间内,国外橡胶助剂生产会更趋于集中化、品种高档化。

三是随着轮胎工业的东移,橡胶助剂本土化的趋势越来越明显,国外橡胶助剂商越来越重视中国的市场,将加快与中国合资合作,如目前朗盛公司已经与铜陵合作生产防老剂 4020,富莱克斯公司、住友化学公司、爱格富公司等也在积极寻求在中国的合作伙伴或者寻找理想的投资园区。

1.2 国内生产现状

我国现有橡胶助剂生产企业为 150 家左右,年生产能力约为 45.7 万 t,其中产能超过万吨的生产企业近 20 家,年产值在 2 亿元以上的橡胶助

剂企业达到 15 家。经过多年发展,国内橡胶助剂行业也发生了很大的变化,部分拥有完善的原料配套生产、掌握清洁合成工艺技术、生产经营环保绿色品种、积极引进国外先进技术的企业脱颖而出。而许多因为没有原料配套生产、环境污染严重、品种单一落后的企业将逐渐退出橡胶助剂生产。

目前国内已经具有在国内外市场上颇具影响力的生产企业,其中主要橡胶防老剂生产企业有:对苯二胺类和喹啉类橡胶防老剂生产企业中国石化南京化学工业有限公司;对苯二胺类橡胶防老剂生产企业山东圣奥化工有限公司、铜陵盛峰化工有限公司;喹啉类橡胶防老剂生产企业天津拉勃助剂有限公司等。橡胶促进剂主要生产企业:山东单县化工有限公司、东北助剂化工总厂、天津有机化工一厂、濮阳蔚林大内化工有限公司、河南

鹤壁金石化工有限公司等。另外,山东阳谷华泰化工有限公司的防焦剂和南京曙光化工公司的硅烷偶联剂生产装置规模均为亚洲最大。目前我国主要橡胶助剂生产企业及产能见表 1。

2008 年国内橡胶助剂继续保持较快增长速度,随着 2005 年国内掀起了橡胶助剂建设高潮,许多新建的装置在 2006 年下半年和 2007 年上半年投产。2007 年我国橡胶助剂生产能力和产量快速增长,同时国内市场需求也保持同步增长势头,2008 年下半年由于全球金融危机导致市场低迷。截至 2008 年年底我国橡胶助剂年生产能力约为 45.7 万 t 左右,其中防老剂产能约为 16 万 t;促进剂产能约为 24 万 t;其余为加工助剂。我国近年来橡胶防老剂和促进剂产量变化情况分别见表 2 和表 3。

表 1 2008 年我国主要橡胶助剂生产企业及产能

生产厂家	年生产能力/万 t	产品品种
中国石化南京化学工业有限公司	6.5	防老剂 RD, 4020, 4010NA; 促进剂 M、CBS
山东圣奥化工股份有限公司	6.0	防老剂 4010NA, 4020
山东单县化工有限公司	3.5	促进剂 M, CBS, NS, NOBS, TMT; 防老剂 RD
天津拉勃助剂有限公司	3.0	防老剂 RD; 促进剂 M, CBS, DZ
天津市有机化工一厂	2.8	促进剂 M, DM, CBS, DZ, D, TMTD; 防老剂 MB
镇江索普化工股份有限公司	2.3	促进剂 M, DM, CBS, DZ, NOBS, NS
濮阳蔚林大内化工有限公司	1.8	促进剂 M, CBS, NS, DM
中国东北助剂有限公司	1.8	促进剂 M, DM, CBS, DZ, NS, TMTD, TBSI
山东阳谷华泰化工有限公司	1.8	促进剂 NS; 防焦剂 CTP
南京曙光化工公司	1.2	硅烷偶联剂 Si69
铜陵盛峰化工有限公司	1.0	防老剂 4020
山东荣城化工总厂	1.0	促进剂 M, DM, CBS, NOBS
河南鹤壁金石化工有限公司	1.0	促进剂 D, M, DM, TMTD; 防老剂 RD
浙江超微细化工有限公司	1.0	促进剂 NS, CBS, TETD, TBZTD
宜兴国立助剂厂	1.0	间甲粘合剂
其他	10.0	二苯胺类防老剂; 促进剂; 加工助剂
合计	45.7	

表 2 近年来我国橡胶防老剂产量变化情况

万 t

名 称	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	2008 年
防老剂 A	0.19	0.18	0.18	0.21	0.32	0.10	0.10
防老剂 D	0.15	0.08	0.11	0.15	0.29	0.08	0.09
防老剂 RD	1.36	1.90	2.18	2.53	4.67	4.98	4.88
防老剂 BLE	0.23	0.26	0.27	0.31	0.01	0.15	0.37
防老剂 4010NA	1.08	1.25	1.52	1.71	1.63	1.90	1.88
防老剂 4020	0.92	0.95	1.88	2.02	3.63	5.06	6.96
其他	0.55	6.1	7.0	8.6	7.5	12.3	25.1
合计	4.48	5.23	6.84	7.79	11.30	13.50	16.79

表 3 近年来我国橡胶促进剂产量变化情况

万 t

名 称	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	2008 年
促进剂 M	1. 78	2. 14	3. 61	2. 86	2. 73	2. 88	3. 81
促进剂 DM	1. 40	1. 33	1. 76	2. 20	2. 68	2. 98	2. 84
促进剂 CBS	1. 01	1. 38	1. 82	2. 81	3. 11	3. 69	4. 03
促进剂 NOBS	0. 58	0. 56	0. 61	0. 95	0. 109	0. 60	0. 77
促进剂 NS	0. 35	0. 38	0. 72	1. 40	2. 51	4. 22	4. 24
促进剂 DZ	—	—	—	0. 55	0. 47	0. 98	0. 68
促进剂 D	0. 25	0. 98	0. 09	0. 58	0. 83	0. 95	0. 66
促进剂 TMTD	0. 45	0. 58	0. 76	1. 05	1. 10	1. 20	2. 09
其他	0. 78	1. 00	1. 13	1. 40	1. 87	2. 00	2. 21
合计	6. 60	8. 35	10. 50	13. 80	16. 39	19. 50	21. 33

从近年来我国橡胶防老剂和促进剂产量变化情况可以得出以下结论。

一是随着橡胶和轮胎工业的快速发展和拉动,我国橡胶助剂产量也在快速增大,2002~2008 年我国橡胶防老剂和促进剂产量年均增长率分别为 24.6%和 21.6%,基本上与我国轮胎产量增长率相当。2008 年由于受金融危机影响,上半年产品供不应求,下半年开始出现低迷,但是由于上半年产能和产量增长较快,因此 2008 年产量仍将保持一定速度增长。

二是尽管近年来我国橡胶助剂产量快速增长,但是不同品种增长速度有所不同,其中环保、高效、国际上主流的橡胶防老剂和促进剂产量增长速度

更快,如防老剂 4020、防老剂 RD 和促进剂 NS 等品种是近年来增长速度快的防老剂和促进剂品种,从这一点上也可以看出近年来我国橡胶助剂结构调整初见成效,合资轮胎助剂本土化进程有效拉动了这些高效、环保助剂的需求,另一方面也说明了国内轮胎企业使用的橡胶助剂逐渐与国际接轨。

三是近年来合资的轮胎助剂本土化进程加快,防老剂产量增长率略高于促进剂,但是总量仍然远小于促进剂总量。由于国内防老剂生产企业较少,加上其技术含量比较高,以前国内防老剂需要相当数量进口,近几年才得到快速发展,另外一方面也说明我国防老剂比促进剂更具有发展潜力。
(未完待续)

长春应化所开发出 制备 1,2-聚丁二烯的铬系催化剂

用铬(Bd)系催化剂聚合丁二烯可得到高 1,2-结构单元含量、低相对分子质量的聚丁二烯或间同结构的聚丁二烯,催化剂组成中的配体明显影响铬的聚合活性和聚合物的微观结构。乙酰丙酮铬-烷基铝催化剂聚合得到的是低相对分子质量(6 000~7 000)、高 1,2-结构单元含量(摩尔分数 69%~72%)的聚丁二烯;当加入苯甲酸乙酯时,铬的聚合活性及聚合物的 1,2-结构单元含量有一定的变化。以双齿膦化合物为配体的二氯化铬螯合物和烷基铝组成的催化剂,可得到 1,2-结构单元摩尔分数大于 80%的间同聚丁二烯。以亚磷酸烷基酯为配体的铬化合物和烷基铝组成的催化剂在较高的温度下

(50℃)可制备高相对分子质量(大于 3.4×10^5)的间同 1,2-聚丁二烯(1,2-结构摩尔分数大于 80%,间规度约为 70%)。中科院长春应用化学所研究人员以邻菲咯啉(简称 Phen)为配体、以异辛酸铬[Cr(EHA)₃,简称 Cr]-三异丁基铝[Al(i-Bu)₃,简称 Al]为催化剂,己烷为溶剂合成 1,2-聚丁二烯,考察了 Phen 和 Al 用量以及聚合温度对 1,2-聚丁二烯微观结构及其相对分子质量的影响。结果表明,低相对分子质量聚合物是 Cr 和 Al 作用的结果,高相对分子质量聚合物是 Cr、Phen 和 Al 作用的结果;在 Phen/Cr 摩尔比为 10、Al/Cr 摩尔比为 20、聚合温度为 50℃的条件下,Cr-Phen-Al 催化剂具有高活性,可得到 1,2-结构摩尔分数约为 50%、相对分子质量呈双峰分布、间同度为 28%的聚丁二烯。

崔小明