

## 国内外橡胶助剂行业的发展概况(二)

杜孟成,李剑波,马松,王维民,马德龙  
(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

(续上期)

### 4 橡胶助剂产品的发展趋势

目前,我国橡胶助剂品种较齐全,新产品推出的步伐减慢,今后橡胶助剂行业总的发展趋势就是企业专业化、规模化、集约化经营;产品安全环保化、节能高效及多功能化;研发的重心偏向于对现有产品的改良、工艺革新及应用新领域研究。下面介绍主要橡胶助剂的发展情况。

#### 4.1 防老剂

对苯二胺类和喹啉类防老剂发展十分迅猛,已占据防老剂的主导地位。目前市场上主流大吨位产品有防老剂 4020,4010NA 和 RD,三者产量占防老剂总产量的 80%以上。

美国富莱克斯公司于 20 世纪 90 年代中期率先开发出了 RT 培司硝基苯-苯胺法清洁化生产工艺,该公司拥有全球最大的对苯二胺类防老剂生产装置。国外生产防老剂 4020 和 4010NA 的大公司还有美国科聚亚公司、捷克艾格福集团、德国朗盛公司及韩国锦湖公司,这 5 家公司拥有全球对苯二胺类防老剂市场 50%的份额。20 世纪 80 年代原南京化工厂自主开发了防老剂 4020 等产品。轮胎工业特别是子午线轮胎的迅速发展带动了防老剂 4010NA 和 4020 的快速发展。2005 年我国对苯二胺类防老剂首次实现净出口。目前国内比较有影响的对苯二胺类防老剂企业有 6 家,其中中国石化南京化学工业公司和山东圣奥化工股份有限公司的防老剂产能约占全国防老剂产能的 80%,其余 4 家企业是泰安飞达助剂有限公司、江苏东龙化工有限公司、安徽铜峰盛达化学有限公司及东北助剂化工有限公司。由于市场需求量增大,产品产销态势强劲及有一定的利润空

间,国内有多家企业正在或计划扩大产能。但因防老剂 4020 和 4010NA 软化点低,不方便贮存、运输和使用,为解决这些问题,现在市场上出现了改良优化型产品,如防老剂 4020-M 和 4010NA-M 等。

喹啉类防老剂 RD 是防老剂 A 和 D 的替代品,其功效和喷霜性主要由二聚体含量决定。国内防老剂 RD 的品质相对较差,其二聚体质量分数还不到 0.20,胺类杂质质量分数为 0.05~0.20,而国外防老剂 RD 的二聚体质量分数大于 0.45,胺类杂质质量分数小于 0.01。目前国内共有防老剂 RD 生产企业 20 余家,其中产量最大的是天津拉勃助剂有限公司和中国石化南京化学工业公司,这 2 家企业的防老剂 RD 产量占我国防老剂 RD 总产量的 65%。总的来说,我国防老剂 RD 的产品质量参差不齐,产品掺杂做假现象严重,伪劣产品无法满足子午线轮胎发展的需求。国内防老剂 RD 的发展趋势是改进合成工艺,提高二聚体含量,以缩小与国外的技术差距,扩大在国际市场上的份额。

近年来,行业中又相继开发出了防老剂 3100,4030 和 4050 等新型防老剂。防老剂 3100 是一种后效性防老剂且不变色,可弥补防老剂 4010NA 和 4020 的不足,或可与之配合使用。国外生产防老剂 3100 的企业主要有科聚亚公司、富莱克斯公司和朗盛公司,年产能约为 6000 t,比较稳定。国内从 1992 年开始生产防老剂 3100。随着大型工程机械轮胎的发展,防老剂 3100 的产量也迅速增大,主要生产企业有南京宏燕化工有限公司、江苏句容兴春化工有限公司、南京兴发染化有限公司等,其中年产能超过千吨的企业有 2 家,

国内防老剂 3100 的年产量约为 2200 t, 出口量约 300 t, 预计未来市场年均增长率为 15%, 市场发展前景极好。

防老剂 4030 是一种静态抗臭氧性能极佳的液体对苯二胺类防老剂, 应用范围较窄, 全球年产量不大, 约为 5000 t, 生产企业主要为国外的几家大公司, 国内基本没有企业工业化生产防老剂 4030。防老剂 4050 的情况类似于防老剂 4030。

Duslo AS 公司开发了新型对苯二胺类防老剂 SPPD, 其特点是耐抽提性好、扩散因数小、挥发性低, 是防老剂 4020 和 4010 系列产品的延续。美国科聚亚公司开发的 TAPDA 带有对苯二胺和三嗪 2 个功能性基团, 是在静态和动态条件下抗氧化和抗臭氧的理想防老剂。德国罗维化学公司开发的 Lowinox CPL 具有相对分子质量大、耐溶剂抽提性能、耐老化性能好和不变色的特点, 是浅色制品适用的理想防老剂。美国富莱克斯公司推出的防老剂 Q-FLEX QDI 由于部分基团可以与橡胶分子结合, 不易迁移, 耐老化效果好, 并对改善天然橡胶塑炼和炭黑在橡胶中的分散性有一定的效果, 是一种多功能的橡胶助剂。

开发大分子结构、不迁移、耐雨水抽提及多功能型产品是防老剂今后的发展趋势。

## 4.2 促进剂

噻唑类和次磺酰胺类促进剂是促进剂中产量和用量较大的品种。2010 年国内促进剂产量为 24.72 万 t, 其中促进剂 M, DM, CBS 和 NS 的产量为 17.9 万 t, 约占促进剂总产量的 72.4%, 促进剂 NOBS 的产量已经降低到万吨以下, 产品结构调整效果明显。促进剂 NS 和 CBS 在满足国内需求的同时还有部分出口, 其产量和出口量今后仍然会进一步增长。

### 4.2.1 产品绿色环保化

亚硝胺致癌是阻碍促进剂发展的最突出问题。在促进剂产品结构调整过程中, 新型环保助剂不断得到开发和应用, 国家也加大了对环保型绿色助剂开发的政策支持力度。促进剂 NOBS 产量虽然出现波动反弹, 但其产量已在万吨以下, 基本得到控制, 其终将被淘汰。促进剂 NS 和 CBS 已成为促进剂中的主导产品, 并有部分出口。由

于价格原因, 促进剂 TBSI 在市场上未得到广泛推广, 随着技术进步和成本降低, 其发展前景比较乐观。环保型秋兰姆类促进剂 TBzTD 的市场份额也逐渐在扩大。

### 4.2.2 生产工艺清洁化

促进剂 M 既可作为促进剂使用, 也可作为次磺酰胺类促进剂的上游原料, 其生产工艺清洁与否对噻唑类和次磺酰胺类促进剂发展有着极大影响。促进剂 M 生产方法有苯胺法、邻氯硝基苯法和硝基苯法等, 其中苯胺法具有原料易得、工艺条件稳定、生产成本低等优势, 因此国内外大多数橡胶助剂企业采用苯胺高压法生产工艺, 但其粗促进剂 M 用酸碱法精制工艺生产时, 生产 1 t 产品会产生 30~40 t 高含盐量有机废水。尽管有报道称其废水量明显减少, 但核心污染物无机盐和化学需氧量(COD)并未减小, 所以目前促进剂 M 的废水问题是行业问题中的重中之重。山东阳谷华泰化工股份有限公司成功开发了万吨级促进剂 M 清洁生产工艺技术, 并申报了 2 项发明专利。公司计划在 2011 年建设年产 1.5 万 t 促进剂 M 生产装置, 用于促进剂 NS 和 CBS 的配套生产, 计划 2011 年 10 月投产。该生产装置采用全封闭生产工艺, 不产生废水, 硫化氢用碱液吸收制成硫化钠(用于防焦剂 CTP 生产), 原料回用实现循环利用。

氧气氧化法是近年来新开发的清洁生产工艺, 该工艺避免了次氯酸钠氧化法产生大量高盐有机废水的弊端。用氧气氧化法和双氧水氧化法制备促进剂 NS, CBS, DM 和 TMTD 等产品成为近年来竞相开发的热点工艺。其中山东阳谷华泰化工股份有限公司的“氧气氧化法合成促进剂 NS 工艺”被列入了“十一五”国家科技支撑计划, 项目已取得了突破性进展, 目前已完成了中试实验, 中试产品纯度达到 98% 以上。

### 4.2.3 耐黄变型浅色化

随着浅色橡胶制品需求的增长, 对橡胶助剂抗黄变效果的要求越来越高。烷基二硫化磷酸盐具有不喷霜、不污染、不褪色和不产生亚酰胺的优点, 成为各大橡胶助剂公司积极研究开发的热点。如富莱克斯公司开发了二丁基二硫代磷酸锌; 美

国 DOG 公司开发了二烷基二硫代磷酸锌;山东迪科化学科技有限公司开发的另类抗黄变促进剂——二丁二硫化四甲基氧氮杂环己烷,可以替代促进剂 M 或 DM,广泛用于各种橡胶制品,特别是对透明或浅色制品还显示出不变色和增大白度的作用。

### 4.3 不溶性硫黄

不溶性硫黄具有高温硫化不喷霜和分散均匀的优点,可应用于高性能子午线轮胎等。尽管不溶性硫黄已经实现了国产化,但与国外产品相比,国产不溶性硫黄产品在分散性和高热稳定性方面仍存在明显差距,所以多为中低端产品。国内高品质不溶性硫黄市场基本被富莱克斯公司产品所垄断。

不溶性硫黄的高含量、高温稳定性和高分散性是现代橡胶高温加工技术的要求,也是其拓展市场应用的根本途径和发展趋势。

## 4.4 新型加工助剂

### 4.4.1 抗硫化返原剂

抗硫化返原剂主要针对提高橡胶制品的耐热性能而开发,新型抗硫化返原剂主要改善橡胶制品在过硫、高温硫化和苛刻使用过程中的物理性能和动态性能的持久性。目前轮胎企业主要使用锌皂盐类抗硫化返原剂,但是这类产品的抗硫化返原效果并不理想。

富莱克斯公司开发的柠檬酰亚胺型抗硫化返原剂 PK900 具有交联补偿作用,效果优良,但由于原料配套问题和价格昂贵等原因,在市场上仍未得到大规模推广;美国杜邦公司开发的双马来酰亚胺类抗硫化返原剂 HVA-2,不但抗硫化返原性能好,而且具有较好的耐焦烧性能,属于多功能型产品。

多功能化和高性能是今后抗硫化返原剂发展的主流方向。

### 4.4.2 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂可改善无机物与有机物之间的界面作用,提高橡胶制品的耐磨性能和耐老化性能。

生产硅烷偶联剂的世界级大公司有美国道康宁公司和迈图公司、德国德固赛公司、日本越信化

学公司等。国内对硅烷偶联剂的研究起步虽然较晚,但发展速度却相当快,目前国内规模较大的硅烷偶联剂生产企业主要有南京曙光化工集团和江西宏柏化学科技有限公司等,不仅生产规模在逐步扩大,而且产品质量也在大幅提升,部分硅烷偶联剂产品如 Si69 和 Si75 的质量已经达到了国际先进水平。我国已经成为世界上重要的含硫有机硅生产基地。

硅烷偶联剂 Si69 和 Si75 虽然有助于橡胶获得优异的强度性能,但也存在混炼时间长、混炼段数多、胶料易焦烧、次品率高及制品气孔多的缺陷。GE 公司和德固赛公司分别推出了偶联剂 NXT 和 VPSi363,成功解决了这些问题。

高效、低挥发、高分散性及大相对分子质量是硅烷偶联剂未来发展的趋势。

### 4.4.3 树脂

橡胶加工过程中所用的树脂主要有硫化树脂、增黏树脂和补强树脂三大类。

#### 4.4.3.1 硫化树脂

硫化树脂主要有对-特丁基酚醛树脂和对-特辛基酚醛树脂等,在硫化时还需要添加卤化橡胶或氯化亚锡等助硫化剂,硫化效率低,硫化效果及硫化胶的物理性能较差,因此,卤化酚醛树脂应运而生,该树脂不但硫化效果好,而且简化了配合与混炼工艺。国内主要生产厂家有太原市元太生物工程股份有限公司等。

#### 4.4.3.2 补强树脂

轮胎高速运转会出现驻波现象,驻波的反复出现将会导致轮胎破坏,加强轮胎胎圈部位的刚性被认为是抑制驻波现象的一种有效办法。早期曾采用增大炭黑或硫黄用量的方法,大量事实证明这 2 种方法不合适。现在一般使用改性烷基酚醛树脂,改性方法有妥尔油改性和腰果油改性。使用新型改性烷基酚醛树脂的胶料门尼黏度低,而硬度高。目前国内改性烷基酚醛树脂产品主要有华奇(张家港)化工有限公司 SL2000 系列、山西化工研究所 BQ-200 系列、常京化学有限公司生产的油改性和多元酚-甲醛补强树脂 PF 系列,其性能与美国 Occidental 公司的 Durez 12686/7 处于同一水平,基本满足了国内轮胎的加工要求。

#### 4.4.3.3 增黏树脂

增黏树脂有松香树脂、萜烯树脂、烃类树脂及烷基酚醛树脂,其中烷基酚醛树脂效果最好,市场上常见的有TKO和TKB系列产品,后来又开发出了长效、耐湿热和高增黏的TKM系列产品。

石油增黏树脂有脂肪族C<sub>5</sub>树脂、芳香族C<sub>9</sub>树脂、脂肪族C<sub>5</sub>树脂/芳香族C<sub>9</sub>树脂共混物、双环戊二烯树脂及其加氢树脂。它们与橡胶相容性好,黏合性好,是松香树脂和香豆酮树脂等天然树脂的替代产品。今后根据需要应着重发展软化点高、耐候性好、黏度低的共聚浅色氯化树脂,加大对高性能增黏树脂产品的开发力度,进一步扩大产能,加强改性技术、复合技术、造粒技术和应用技术的研究开发,提高产品品质。

#### 4.4.4 橡胶黏合剂

橡胶黏合剂是轮胎加工中的重要助剂,主要为间-甲-白体系和钴盐黏合体系,这2种体系各有千秋。

间-甲或间-甲-白体系的耐湿热老化黏合性能好,应用较为广泛。间苯二酚在混炼温度高于90℃时会升华释放出有毒刺激性烟雾,不仅对环境造成污染,而且危害人体健康。黏合剂RS和间苯二酚-80是间苯二酚预分散改进型产品,在一定程度上改善了发烟问题。后来开发的改良型间苯二酚酚醛树脂RF游离酚含量极低,不吸湿,不聚结,彻底杜绝了毒烟问题。目前国内黏合剂产品有华奇(张家港)化工有限公司生产的SL3000系列、江苏国立化工科技有限公司的GRL-20系列,国外产品有美国十拿化工公司的B-20-S等。

钴盐黏合体系的特点是动态黏合性能好,但对硫化温度敏感性大。早期使用水溶性无机钴盐如氯化钴在一定程度上可改善金属-橡胶的黏合力,但热老化后其黏合力急剧下降。后来开发的钴盐黏合促进剂虽然大幅提高了金属-橡胶的黏合力,但其耐老化性能仍不是很理想。为解决环烷酸钴耐热性能差和树脂黏合体系耐疲劳性能不够理想的问题,可将其组成间-甲-白-钴体系或间-甲-钴体系,胶料的综合性能较佳,这也是现在轮胎厂中常用的黏合体系。

随着对子午线轮胎质量要求的提高,对橡胶-

钢丝之间黏合性能的要求越来越高。近年来开发的新型钴盐黏合促进剂新癸酸钴和硼酰化钴的黏合性能好,耐腐蚀,发展较快,也代表着当今橡胶黏合促进剂的主流与发展趋势。

#### 4.4.5 增塑剂

增塑剂是一类重要的橡胶加工助剂,能显著降低橡胶制品加工的能耗。一般可分为物理增塑剂和化学增塑剂。

物理增塑剂的典型代表是饱和及不饱和脂肪酸锌混合物(如增塑剂A),国外类似产品有德国产Struktur A50。这类增塑剂具有润滑和增塑作用,不影响胶料的物理性能,价格相对低廉,得到广泛的应用,但胶料的塑性值比使用化学增塑剂的胶料低。化学增塑剂从分子结构来划分,主要有硫酚及其衍生物类和有机二硫化物类。硫酚类增塑剂具有良好的低温塑解效果,多用其锌盐及锌盐复配物,国外的主要代表性产品为Renacit系列,国内的代表性产品为SJ-103。五氯硫酚因为含氯量大、毒性大以及不易在土壤中降解,对环境有一定的危害,发达国家已经明令禁止使用,近年来在国内也限制使用。有机二硫化物类增塑剂的臭味较小、高温塑解活性高。近年朗盛公司开发的增塑剂DBD及其复配型产品就属于这一类产品,其环保性良好,是五氯硫酚及其衍生物的替代产品,在发达国家得到广泛使用,但由于价格昂贵,在国内还没有大范围推广应用。

无毒、多功能、高效和低用量复配和环保型增塑剂是今后增塑剂的发展趋势。

#### 4.4.6 润滑分散剂

润滑分散剂能够改善胶料的流动性,提高硫化胶的拉伸强度,缩短硫化时间,在降低成本、节能降耗和提高产品质量方面都有显著效果,是量大面广、发展较快的一类新型加工助剂,其常见的产品有脂肪酸锌皂、脂肪酸酯及烃类树脂。

近年来发现胶料中的可溶性锌对人体健康和水中水生物有潜在的危害。在欧盟指令2003/105/EC中,氧化锌被划为N类(即对环境有害物质),所以要求橡胶中的锌含量尽可能低,因此降低胶料中的锌含量成为一个重要的课题。一些公司开发出了高品质的无锌助剂产品,如

Strukol WB42, Strukol VP1407 等。该类产品能显著降低橡胶制品中的锌含量,具有环保、高效的特点。低锌、无锌化是润滑分散剂今后的发展趋势之一,差异化和系列化是润滑分散剂发展的另一趋势。因为生胶品种多,不同的补强体系性质也不相同,因而润滑分散剂的开发应具有针对性,应根据不同的生胶和补强体系开发系列化和差异化产品。德国 Schill & Seischer 公司有 Strukol WB212, Strukol WB215 和 Strukol WB33 等系列润滑分散剂产品,青岛莱茵化学公司有莱茵塑分 ST、莱茵塑分 GT 及莱茵塑分 PP 等润滑分散剂产品。

## 5 结语

据中国汽车工业协会统计,2011 年国内汽车产销量双双超过 1800 万辆。国外主要轮胎企业均在中国设立了合资或独资企业。我国已成为世界汽车和轮胎生产和消费第一大国,这给橡胶助剂工业的发展提供了良好的机遇。今后我国橡胶助剂行业应加大科技投入,健全新产品和新工艺开发的科技支撑体系,优化橡胶助剂产品结构,促进国内橡胶助剂工业又好又快发展;积极培育和打造国际知名的国产橡胶助剂品牌,拓展国际市场,加快我国向橡胶助剂强国进军的步伐。

(完)

## 行业动态

### 双星橡机创新科技服务模式

面对宏观经济对橡胶机械市场造成的不利影响,双星橡机公司加快“调结构、进高端”,发挥双星名牌优势,积极创新经营。

#### 1. 由卖单机设备转向卖技术、卖服务、卖装备

双星橡机与同行企业、科研院所、高等院校及技术咨询公司的一批专家建立了良好的合作关系,了解行业最前沿的技术和专业知 识,有助于改进产品,提升卖技术、卖服务、卖装备、服务客户的能力。

双星橡机营销团队不仅能够独立为客户解决技术问题,而且还依据市场需求,为公司新产品研发及时提建议。2011 年 8 月,通过市场调研了解到工程机械子午线轮胎销售转好,便及时建议公司进行全钢工程子午线轮胎硫化机技术储备,2012 年第 1 季度成功取得了工程机械子午线轮胎硫化机大额订单,很好地弥补了载重轮胎硫化机订单的不足。

在开拓周边市场的过程中,双星橡机营销团队针对一些国家技术基础薄弱的现状,与技术咨询公司联合,推行了“技术+装备”的销售模式,大胆承接国外轮胎、输送带项目整体大包工程,帮助客户最终生产出合格的产品,改变了双星橡机过去只卖单机设备的低端路子,树立了良好的市场

新形象。

#### 2. 由依赖局部市场转向走向全国、闯世界

面对市场需求萎缩的形势,双星橡机加快结构调整,迅速由依赖山东东营局部市场转向走向全国、闯世界,由中小型企业向大型名牌企业、有实力、信誉好的企业转型,加快拓展国际市场。公司专门制定了《高端产品推广办法》《高端客户开户奖励办法》等,激发了经营人员开拓新市场的积极性。2011 年以来,打开了国内输送带设备市场,成功开拓了伊朗、泰国、白俄罗斯等国外市场。

#### 3. 由中低端市场徘徊转向搭建专家营销平台,抢高端市场

双星橡机积极搭建技术升级平台,利用专家的技术实力,联合开发新产品,并对产品进行完善,使双星橡机产品更加适应工艺和操作要求,更加适应市场;借助与专家交流的经验,带动公司技术水平的提升,为抢夺高端市场提供了更大的技术支持。双星智能自动化液压双模硫化机等产品已经成功进驻国内一些知名品牌企业,双星橡机已跻身国内橡机行业前三甲。通过创新经营,双星橡机在市场萎缩的情况下,实现了订单不减,利润增加,创造了逆市发展的新局面。

王开良 王立品