

# 中国橡胶助剂工业近况

李明东 余传文

(化工部橡胶工业信息总站橡胶助剂分站, 南京 210038)

## 摘 要

简述了我国橡胶助剂的发展历程和最近10年产量增长情况。按防老剂、促进剂、其它橡胶助剂这三大品类,分别介绍了10年来的品种结构变化,目前生产的品种及比例。并指出,进一步调整产品结构、提高产品质量、开发专用新型品种,仍是橡胶助剂行业的当务之急。

**关键词:** 橡胶助剂, 助剂工业近况

## 1 中国橡胶助剂工业发展简史

我国的橡胶助剂工业,是解放后依靠自己力量发展起来的。1952年,南京化工厂和沈阳东北助剂总厂率先分别投产了防老剂A和促进剂M,虽然全年总产量仅38吨,却是我国橡胶助剂结束一直全部依赖进口历史的开端。其后,随着我国橡胶工业的发展,推进了橡胶助剂的研制和应用。特别是1958年以来,其产量和品种都有显著增加,例如防老剂H、DNP、4010研制成功,随后投入批量生产;高压法促进剂M投产,TETD、NOBS、CZ等品种也先后投产。到70年代,兰州、重庆、牡丹江等地相继建起了橡胶助剂厂,从而改变了过去橡胶助剂生产集中在南京、天津、沈阳等少数城市的布局。80年代,随着橡胶工业子午线轮胎的技术引进,对橡胶助剂提出越来越高的要求,从而促进了我国新型橡胶助剂的开发和投产,如防老剂4010NA、4020,促进剂DZ、DNBT、NS,新型硫化剂DTDM、不溶性硫黄,间苯二酚系和钴盐系粘合剂,防焦剂CTP,塑解剂SJ 103,偶联剂硅-69,以及各种增粘剂和硫化树脂等。

据不完全统计,我国大小橡胶助剂厂目前已达80余家,品种100余种,总产量已超过5万吨,已基本上满足国内橡胶工业的需求,有些助剂产品还挤进国际市场,为国家创

汇。

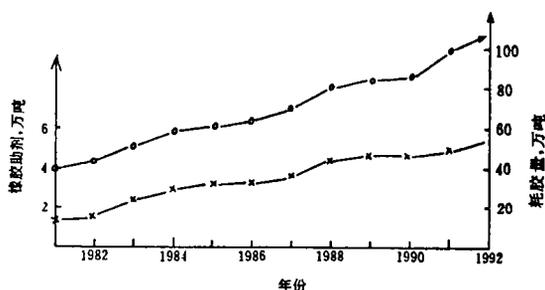


图1 我国近10年橡胶耗用量及助剂产量递增情况

## 2 各类橡胶助剂概况

### 2.1 橡胶防老剂

近年来,我国橡胶防老剂发展很快,品种已达30余个。其中,胺类防老剂因其抗老化性能卓越,产销量约占防老剂总量的81%。目前胺类防老剂的品种结构发生了较大变化,过去“一统天下”的萘胺系防老剂A、防老剂D因毒性问题,已逐渐被各种新型品种所取代,以对苯二胺系发展最快,这和国外的发展趋势基本一致。参见表1。

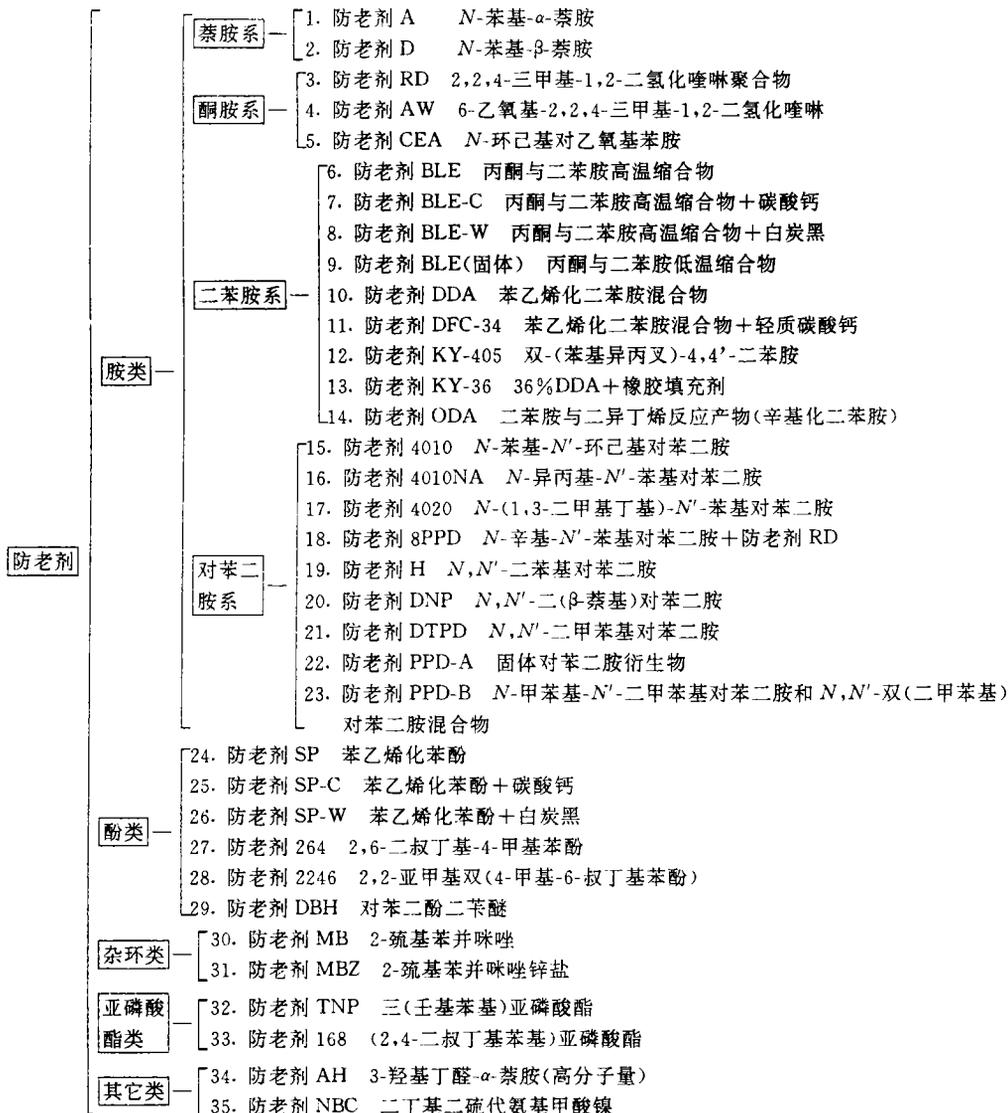
由表1可见,萘胺系防老剂产量逐年减少,对苯二胺系和其它类系防老剂产量则逐年增加。预计“八五”后期,防老剂品种结构将

调整得进一步合理化,对苯二胺系防老剂在我国目前生产的橡胶防老剂品种如表 2 1993 年就有可能超过萘胺系防老剂;到 2000 年,防老剂 D 就要寿终正寝了。

表 1 国产防老剂品种结构的变化,%

品 种	1983 年	1986 年	1989 年	1990 年	1992 年
萘胺类	60	51	42.4	34	28
对苯二胺系	12	12.3	13	16	23.2
其它类系	28	36.7	44.6	50	48.8

表 2 我国目前生产的橡胶防老剂品种



在表 2 所列防老剂品种中,就产量而论,胺类占 81%,酚类占 8%,杂环类占 2%,其它占 9%。

当前我国防老剂重点品种的产量比例如图 2 所示。

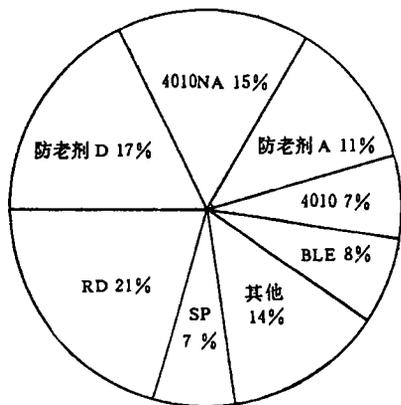


图 2 我国防老剂重点品种的产量比例

## 2.2 硫化促进剂

我国现有硫化促进剂品种近 30 个,其中以噻唑类和次磺酰胺类为主,两者共占促进剂总产量的 79%。促进剂的品种结构虽已进行了调整,但仍不够合理,其中硫化速度快、焦烧安全性好的次磺酰胺类产量仍小,仅占促进剂总产量的 22%,而性能一般的噻唑类却产量过大,约占促进剂总产量的 57%;其它品种主要为促进剂 D 和 TMTD。参见表 3。

由于近年来国外发现仲胺类促进剂如 TMTD、TETD、NOBS、DZ 等在使用时潜伏着产生亚硝胺的危险(可能致癌),因此国内加速开发非仲胺类促进剂如 NS、DOTG、TBSI,将成为紧迫任务。

我国目前生产的橡胶促进剂品种如表 4

表 3 国产促进剂品种结构的变化, %

品 种	1985 年	1987 年	1989 年	1990 年	1992 年
噻唑类	56.5	52.7	47	55	57
次磺酰胺类	12.8	19.5	22	26.1	22
其它	30.6	27.8	31	18.9	21

所示。

表 4 中所列的促进剂品种中,按目前产量计,噻唑类占 57%,次磺酰胺类占 22%,秋兰姆类占 9.5%,胍类占 7%,二硫代氨基酸类占 1.5%,硫脲类占 0.5%,其它占 2.5%。

当前我国促进剂重点品种的产量比例如图 3 所示。

## 2.3 其它橡胶助剂

防老剂、促进剂之外的其它橡胶助剂,品种繁多,主要包括粘合剂、增粘剂、偶联剂、防焦剂、塑解剂、阻燃剂、增塑剂、分散剂、隔离剂等等。其特点是品种多、吨位小、作用大。据报道,偶联剂在胶料中的含量仅占 1%,但可使轮胎的力学性能明显提高;树脂型增粘剂含量为 2%时,胶料粘性可提高 2~3 倍;塑解剂用于橡胶塑炼,可缩短塑炼时间 1/3,降

低耗电量。

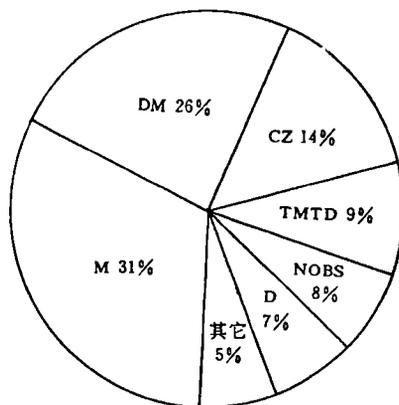


图 3 我国促进剂重点品种的产量比例

这类助剂在整个橡胶助剂中所占的产量比例不大,但却是现代橡胶制品,如全钢丝子午线轮胎、难燃输送带、新型橡塑鞋等制品生产中所必不可少的。这类助剂,对橡胶制品改

善生产工艺、改进产品质量、节能降耗、提高生产效率等,起着重要作用,因此也是我国近年来发展最快的助剂品种。目前国内已有这

类品种 70 余个,但在总体上同国外相比,不论品种还是质量,都有一定差距。

我国目前生产的其它类橡胶助剂,主要

表 4 我国目前生产的橡胶促进剂品种

促进剂	品种	化学名称	
噻唑类	1.	促进剂 M(MBT) 2-巯基苯并噻唑	
	2.	促进剂 DM(MBTS) 二硫代二苯并噻唑	
	3.	促进剂 MZ(ZMBT) 2-巯基苯并噻唑锌盐	
	4.	促进剂 DBM(DNBT) 2-(2,4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑	
次磺酰胺类	5.	促进剂 CZ(CBS) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	
	6.	促进剂 DZ(DCBS) N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	
	7.	促进剂 NOBS 2-(4-吗啉基硫代)苯并噻唑次磺酰胺	
	8.	促进剂 NS N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	
	9.	促进剂 DIBS N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺	
	10.	促进剂 OTOS N-氧代二亚乙基硫代氨基甲酸-N'-氧化二亚乙基次磺酰胺	
	11.	促进剂 MDB(Morfax) 2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑	
	秋兰姆类	12.	促进剂 TMTD(TT) 二硫代四甲基秋兰姆
		13.	促进剂 TETD(TET) 二硫代四乙基秋兰姆
14.		促进剂 TMTM 一硫代四甲基秋兰姆	
15.		促进剂 DPTT 六硫代双(1,5-亚戊基)秋兰姆	
16.		促进剂 TE 二硫代二乙基二苯基秋兰姆	
17.		促进剂 J 二硫代二甲基二苯基秋兰姆	
二硫代氨基甲酸盐		18.	促进剂 ZDC(EZ) 二乙基二硫代氨基甲酸锌
	19.	促进剂 PX 乙基苯基二硫代氨基甲酸锌	
	20.	促进剂 PZ 二甲基二硫代氨基甲酸锌	
	21.	促进剂 ZMPC 甲基苯基二硫代氨基甲酸锌	
	22.	促进剂 S 二甲基二硫代氨基甲酸钠	
	23.	促进剂 BZ 二丁基二硫代氨基甲酸锌	
硫脲类	24.	促进剂 NA-22 2-巯基咪唑啉	
	25.	促进剂 DETU N,N'-二乙基硫脲	
	26.	促进剂 DBTU N,N'-二正丁基硫脲	
	27.	促进剂 CA N,N'-二苯基硫脲	
胍类	28.	促进剂 D(DPG) 二苯胍	
	29.	促进剂 DOTG 二邻甲苯胍	

有下列一些品种。

### 2.3.1 新型硫化剂

(1)不溶性硫黄:充油型(4种)——IS-7020;IS-6033;IS-6010;IS-6005。非充油型(2种)——IS-90;IS-60。

(2)有机硫化剂:DTDM(二硫代双吗啉)。

(3)硫化树脂:201树脂(溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂);202树脂(叔辛基苯酚甲醛树脂,又称WS树脂);硫化树脂A。

### 2.3.2 粘合剂

(1)间甲白体系(8个品种):粘合剂A(HMMM);粘合剂RS,RL,RE,RH;粘合剂

RA-50S,RA-50C,RS-11。

(2)钴盐体系(7个品种):硼酰化钴 RC-23,RC-20,RC-16,RC-11;环烷酸钴 RC-N10;硬脂酸钴 RC-S95;癸烷酸钴 RC-D14。

### 2.3.3 增粘剂、软化剂

(1)改性妥尔油松香树脂。

(2)石油树脂(2种):C<sub>5</sub>石油树脂;C<sub>5-9</sub>石油树脂。

(3)苯乙烯-茛树脂。

(4)芳烃油。

(5)烷基酚醛树脂(TK系树脂):TKB系列(对叔丁基苯酚甲醛树脂,又称2402树脂)7种——TKB-120,TKB-130,TKB-140,

TKB-G, TKB-N, TKB-C, TKB-T; TKO 系列(对叔辛基苯酚甲醛树脂, 又称 203 树脂)7 种——TKO-70, TKO-80, TKO-90, TKO-100, TKO-C, TKO-G, TKO-T; TKN 树脂(烷基胺酚醛树脂)。

### 2.3.4 增塑剂

A-50; A-60。

### 2.3.5 增硬剂(补强剂)

补强酚醛树脂(2 种): 30581 补强树脂, 13355 补强树脂; 齐聚酯; 液体酚醛+交联剂 H。

### 2.3.6 防护蜡

微晶蜡; D 型防护蜡; RP-3 防护蜡; RPW 防护蜡。

### 2.3.7 阻燃剂

四溴双酚 A, 十溴二苯醚; 磷酸三甲苯酯, 磷酸三苯酯; 四氯邻苯二甲酸酐; 溴氯化石蜡; FR-B, FR-AB, FR-EB。

### 2.3.8 偶联剂

硅-69[学名双(3-三乙氧基硅烷丙基四硫化物, 又称 KH-845-4)]。

### 2.3.9 塑解剂

(1) 12-II (PCTP), 即五氯硫酚。

(2) SJ-103 (12-V, AP, R<sub>1</sub>), 即五氯硫酚+活性剂+分散剂, 相当于雷那细 VI)。

(3) R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> (五氯硫酚锌盐混合物)。

(4) 12-I (2, 2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物, 又称劈通-22)。

(5) YZ, YZ-1 (金属络合物+活性剂+载体)。

### 2.3.10 其它

防焦剂: CTP (N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺, 又称 PVI)。抗静电剂: 导电炭黑。隔离剂: EEP-35; LSH。润滑分散剂: FR-1; FR-2。有机发泡剂: AC, H 及 OBSh (4, 4'-对磺酰肼二苯醚)。

## 3 主要生产企业

在我国目前生产橡胶助剂的大小 80 余

家企业中, 规模最大的有 4 家, 其产量约占全国橡胶助剂总产量的 56%。它们是:

### 3.1 化工部南京化工厂

南京化工厂始建于 1947 年, 是我国最大的橡胶助剂基地, 现有职工近 6000 人, 其中技术人员占 12%。全厂拥有苯胺、硝基氯苯等中间体及氯碱装置配套生产车间 14 个, 并具有完善的科研开发系统——设计研究院, 专门从事老产品改造和新产品开发工作。

1952 年, 该厂在国内首先投产防老剂 A; 从而结束了中国不能生产防老剂的历史。目前全国性能最好的防老剂如 4010、4010NA, 4020 等, 几乎全为该厂所囊括。该厂防老剂产量约占全国总产量的 1/3。

90 年代初, 该厂还从美国引进高压连续法促进剂 M 的生产技术, 并且建立了其下游产品如促进剂 DM、CZ、DZ、NOBS 等的生产装置, 而且为其配套的吗啉、环己胺等专用原料也陆续投入了生产。

### 3.2 沈阳东北助剂总厂

东北助剂总厂创建于 1952 年, 是我国目前最大的硫化促进剂专业生产厂, 现有职工 2000 余人。建厂当年, 就在国内率先投产促进剂 M, 素有中国硫化促进剂“火车头”的美称。

该厂现有促进剂品种 10 余个, 质量上乘。其促进剂 NOBS 获国家金奖, CZ 获国家银质奖, M、D、TMTD 获化工部优质产品称号, D、TETD 和 NA-22 均获辽宁省优质产品称号。

进入 90 年代以来, 该厂又开发了促进剂 NS 和 DZ。目前其促进剂产量占全国总产量的近 30%。

### 3.3 中国石化公司兰州有机化工厂

兰州有机化工厂系 60 年代创建, 现有职工 1700 余人, 隶属中国石化总公司兰州化学工业公司, 是我国四大橡胶助剂基地之一。该厂技术、经济力量雄厚, 基本原料苯胺等能自身配套, 是我国橡胶助剂企业中的后起之秀。

该厂助剂品种不断发展,除为石化总公司所产丁苯橡胶内部配套外,还向国内外市场供应。目前其橡胶防老剂品种有防老剂D、RD、SP;促进剂品种有M、DM、CZ、TMTD。预定在1993年新投产的品种将有防老剂4010NA,促进剂D、NOBS等。

### 3.4 浙江省黄岩橡胶助剂(集团)公司

黄岩橡胶助剂(集团)公司成立于1991年,是由黄岩第一化工厂、黄岩第三化工厂及黄岩市化工厂实行紧密联合组建而成,属化工部橡胶助剂定点生产企业。

该公司现有职工1000余人,其中各类专业技术人员占10%,年助剂生产能力为1万多吨,品种30余个。其中防老剂有RD、AW、BLE、MB、DNP、CEA等8种,促进剂有M、DM、MZ、DNBT、CZ、DZ、NS、NOBS、OTO-S、D、TMTD、TETD、TE、NA-22、PZ、PX、ZDC等29种。其它助剂还有塑解剂PCTP、

AP,阻燃剂FR-S101、FR-3B等。该公司橡胶助剂品种之多,居全国同行业之冠。

可以说,在我国四大助剂企业中,黄岩集团公司是最有朝气、最有活力的。

### 4 结语

自解放以来,我国橡胶助剂工业从无到有、从小到大,特别是80年代改革开放以来,随着国内汽车工业的发展,新型子午线轮胎技术的引进,带动了橡胶助剂工业的高速发展。目前国外常用的大宗橡胶助剂品种,国内都有生产,基本上能满足国内橡胶加工工业的需求。但是提高产品质量,降低成本,品种结构的进一步合理调整,以及特殊用途小品种专用助剂的开发,仍是我国助剂行业当前的主要任务。

(收稿日期:1993-08-02)

### 乙烯-醋酸乙烯酯安全电缆

英国《欧洲橡胶杂志》1993年175卷11期33页报道:

英吉利海峡海底隧道钻掘机使用的电缆包皮是由拜耳公司Levaprene(乙烯-醋酸乙烯酯橡胶)制作的。为了具有良好的耐火性能,Levaprene填充了一种以氧化铝为基的阻燃剂——Apyral B。

要求电缆有高度的可靠性、使用寿命长、能经受很大的弯曲和扭转应力。Levaprene的硫化胶具有良好的老化性能、耐热性能并耐机械负荷。

(涂学忠译)

### 橡胶工业“九五”科技进步规划 编制工作会议在津召开

根据化工部“九五”科技进步规划编制工作的要求,中联橡胶总公司于1993年12月12~16日在天津召开了橡胶工业“九五”科

技进步规划编制工作会议。会议邀请了轮胎、力车胎、特种轮胎、胶带胶管、胶布、胶鞋、橡胶助剂、炭黑、再生胶、乳胶、橡胶工业制品、橡胶机械等12个专业的专家到会。会议由中联橡胶总公司李美霞总工程师主持,中联橡胶总公司黎扬善总经理、化工部科技司于希椿处长分别作了重要讲话。

黎扬善总经理就我国橡胶行业科技发展战略及指导思想提出橡胶行业要坚持“经济建设必须依靠科学技术,科学技术工作必须面向经济建设”的战略方针,树立大科技、大化工、大市场的观念,科技开发的创新和引进工作的国产化工作必须坚持高起点,面向国际,面向二十一世纪初期的科技水平。同时,根据可能的财力、技术力量和装备水平,确定有限目标,着重完成一批重大科技成果,尽快使之实用化、产业化,迅速开拓和占领市场。于希椿处长强调要通过这次“九五”科技进步规划编制工作,发动行业为“九五”计划的立