

# 我国橡胶助剂的发展概况

乐苏苏, 苏丽娜

[上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司轮胎研究所, 上海 200245]

**摘要:** 介绍近几年我国橡胶助剂的发展概况: 新型橡胶助剂的国产化进程不断加快, 橡胶助剂的无毒、无害、无污染化深受重视, 橡胶助剂产品的科技含量不断提高, 橡胶助剂原材料已基本实现自给, 无毒高效的主导产品生产能力继续扩大。我橡胶助剂行业已形成了完整的工业体系, 产品结构调整取得了长足的进步, 较好地适应了我国橡胶工业的发展。

**关键词:** 橡胶助剂; 橡胶工业; 促进剂; 防老剂

橡胶助剂行业是橡胶工业十分重要的配套产业, 我国橡胶工业, 尤其是轮胎工业的快速发展带动了助剂行业的不断进步。目前, 我国的橡胶助剂产品共 200 余种, 具有千吨生产规模的企业 60 余家, 产品产量和质量基本满足橡胶工业需求。

## 1 橡胶助剂的发展趋势

### 1.1 新型橡胶助剂的国产化

我国要成为橡胶工业强国, 要创世界名牌的橡胶产品, 就不排斥引进先进的轮胎和橡胶制品生产技术以及进口高新设备和新型橡胶助剂, 但我们不能依赖进口, 不能受制于人, 因此开发具有自主知识产权的轮胎和橡胶制品生产技术、生产装备和橡胶助剂非常重要。

在新型橡胶助剂国产化方面, 必须要保证产品质量和产量, 产品质量不能时好时坏, 产品供应不能时有时无, 则会造成轮胎和橡胶制品企业为推动新型橡胶助剂使用所投入的大量人力和物力, 并进而反过来影响新型橡胶助剂的国产化进程。重视新型橡胶助剂国产化的另一个重要原因就是产品的性价比, 进口橡胶助剂价格昂贵, 是不得已而用之。产量和质量稳定、性价比合理的新橡胶助剂一定会受到橡胶制品企业和轮胎企业的欢迎。目前, 我国新型橡胶助剂产品的国产化进程不断加快, 橡胶助剂行业已形成了完整的工

业体系, 产品结构调整也取得了长足的进步, 从而有力地推动了我国橡胶工业, 尤其是轮胎工业的发展。据了解, 目前许多外资轮胎企业已在我国采购橡胶助剂。

### 1.2 橡胶助剂的无毒、无害、无污染化

在轮胎生产过程中, 如果采用可生成有毒有害物质的橡胶助剂, 除在胶料混炼和轮胎硫化阶段, 由于高温、高压的作用胶料和轮胎会释放出有毒有害气体外, 轮胎在使用过程中仍会因受到高温高压的作用而继续释放出有毒有害气体, 这些气体会严重影响人体的健康。要减少轮胎生产和使用过程中有毒有害气体的释放, 采用环保型橡胶助剂替代有毒有害的橡胶助剂十分重要。与发达国家一样, 目前我国对无毒、无害、无污染化的橡胶助剂生产和应用十分重视, 已不断开发和推广应用环保型橡胶助剂。

表 1 示出了形成致癌性物质亚硝胺的促进剂及其主要替代品。

### 1.3 橡胶助剂的科技化

近几年, 我国橡胶助剂工业发展很快, 特别是一些外资公司的进入, 使我国橡胶助剂已基本能满足我国橡胶工业的需求。但是, 适合高性能子午线轮胎和高性能橡胶制品的一些用量小、质量好、性能优的橡胶助剂还需要进口。因此, 我国橡胶助剂行业要加大科技投入, 努力创新, 积极开发适合我国轮胎工业发展的新型橡胶助剂。当然,

表 1 形成亚硝胺的促进剂及其主要替代品

| 产生亚硝胺的促进剂                                                                                                                      | 主要替代品                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 次磺酰胺类促进剂                                                                                                                       |                                                                                                               |
| 2-吗啡啉基硫代苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 NOBS), N, N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 DIBS), N, N'-二环己基苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 DZ), N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酸酯-N-氧联二亚乙基磺酰胺(促进剂 OTOS) | N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 NS), N-叔丁基-2-双苯并噻唑次磺酰胺亚胺(促进剂 TBSI), N-叔丁基-2-吡啶次磺酰胺亚胺(促进剂 TPSI), N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 CZ) |
| 秋兰姆类促进剂                                                                                                                        |                                                                                                               |
| 二硫化四甲基秋兰姆(促进剂 TMTD), 一硫化四甲基秋兰姆(促进剂 TMTM), 二硫化四乙基秋兰姆双(二乙基硫化氨基甲酸)二硫化物(促进剂 TETD)                                                  | 二硫化四苄基秋兰姆(促进剂 TBzTD), 二硫化四异丁基秋兰姆(促进剂 IT), 一硫化四异丁基秋兰姆(促进剂 IU)                                                  |
| 二硫代氨基甲酸盐类促进剂                                                                                                                   |                                                                                                               |
| 二甲基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 PZ), 二乙基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 ZDC 或 EZ 等)                                                                               | 硫代磷酸盐(促进剂 EDBP), 黄原酸盐(促进剂 ZIX 等), 二苄基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 DBZ)                                                        |
| 硫黄给予体                                                                                                                          |                                                                                                               |
| 二硫化二吗啡啉(硫化剂 DTDM), 四硫化二吗啡啉                                                                                                     | 无吗啡啉基给硫体(如二硫化-N, N'-二己内酰胺), 硅烷偶联剂 Si69, 硫化活性剂 HTS 和 PK900                                                     |

要达到此目的, 橡胶行业有义不容辞的责任。橡胶加工企业、橡胶助剂企业以及相关科研院所如果能积极合作, 走共同开发之路, 将会很快缩小我国橡胶助剂产品与国外橡胶助剂产品的差距。目前, 橡胶助剂行业十分重视新型和环保型促进剂、防老剂、填充油、加工助剂以及纳米填料等对提高橡胶产品性能和适应橡胶工业节能环保要求的橡胶助剂。总之, 我国橡胶助剂企业必须提高产品的科技含量, 才能在激烈的市场竞争中立于不败之地。

## 2 橡胶助剂市场和生产预测

### 2.1 国内外橡胶助剂用量增长

国外研究表明, 2010 年全球橡胶助剂用量将达到 98 万 t, 增长率约为 3.8%, 其中防老剂和促进剂用量均为 36.26 万 t。我国橡胶助剂用量增长最快, 1993~2003 年我国橡胶助剂用量年均增长率接近 11%, 这与我国橡胶用量增长率基本接近。2003 年, 我国橡胶助剂消费量超过美国, 居世界第一位, 我国成为世界上最大的橡胶助剂市场。

2006~2010 年, 我国橡胶工业快速发展, 橡胶助剂需求量年均增长率约为 9%, 远远超过全球的平均增长率。

预计 2010 年, 我国橡胶助剂(包括不溶性硫黄)需求量为 33 万 t, 其中促进剂 12 万 t, 防老剂 12 万 t, 加工助剂和功能型助剂(包括不溶性硫黄)9 万 t。

### 2.2 我国橡胶助剂原料基本实现自给, 无毒高效的主导产品生产能力继续扩大

今后一段时期, 橡胶工业对无毒高效品种的需求旺盛, 这将刺激橡胶助剂行业扩大这些产品的生产能力。而与此同时, 大多橡胶助剂产品产能过剩, 并存在重复建设现象。

生产防老剂和促进剂的主要原料苯胺、二硫化碳和环己胺等国内均已大量生产, 实现了自给; 国产叔丁胺和甲基异丁酮还不能完全满足需求, 这 2 种原料目前需要部分进口, 但日本三井化学公司在我国建设了甲基异丁酮生产装置, 甲基异丁酮将很快满足需求; 其他助剂原料, 如苯酚、甲醛、三聚氰胺和硫黄等在国内采购十分方便。

在防老剂中, 防老剂 4020 和 RD 用量较大, 其生产能力和市场将不断增长。山东圣奥化工股份有限公司计划扩大防老剂 4020 及其中间体 RT-培司的生产能力, 并计划建设年生产能力 1 万 t 的防老剂 RD 的装置。朗盛公司与安徽铜陵信达化工公司和安徽铜峰电子公司合资的安徽铜峰盛达化学有限公司将建设年生产能力万吨级的中间体 RT-培司及防老剂 4020 装置。

在促进剂中, 促进剂 NS 和 CZ 无亚硝胺毒性问题, 产量和用量增长快。山东阳谷华泰化工有限公司已将促进剂 NS 的年生产能力扩大到 6 000 t。山东单县化工公司等众多促进剂企业计划将其促进剂 NS 和 CZ 生产装置进行扩产改造、填平补齐。

防焦剂 CTP 是目前广泛使用的性能优良的加工助剂, 山东阳谷华泰化工有限公司计划进一步扩大生产能力, 以满足国内外用户的需要。

### 3 橡胶助剂新品种

#### 3.1 抗硫化返原剂

抗硫化返原剂是国内外新型的加工助剂, 专门用于提高橡胶的抗硫化返原性能, 山西省化工研究所研制并投产了一系列抗硫化返原剂产品。该所的多功能抗硫化返原剂 DL-268 能够赋予普通硫黄硫化体系胶料良好的抗硫化返原性能和耐热性能, 提高纤维帘线与橡胶的粘合强度, 且粘合强度保持率高。耐热硫化活性剂 SL-273 为优化结构锌皂, 是目前价格最低的抗硫化返原剂品种, 适用于二烯类橡胶, 尤其是天然橡胶, 可改善高温和长时间硫化胶料的抗硫化返原性能, 提高胶料交联程度、硬度和耐热性能, 降低动态生热, 其不仅适用于大型厚制品、采用高温快速硫化工艺的制品和耐热制品等, 而且在白炭黑胶料中可代替部分硅烷偶联剂, 并能改善胶料的流变性能。多功能增塑剂 A-256 既具有提高胶料抗硫化返原性能和耐热性能的特点, 又具有降低胶料粘度、改善胶料流动性的功能。

山西省化工研究所 2000 年推出的后硫化稳定剂 HS-258 用于普通硫黄硫化体系和半有效硫化体系胶料, 可以改善胶料的抗硫化返原性能、耐热性能和动态性能, 还可用作钢丝帘线和橡胶的粘合增进剂以及 SBR 的动态性能改性剂。

综上所述, 抗硫化返原剂作既是硫化体系又是防护体系的助剂, 具有保护胶料交联网络结构, 改善胶料耐热氧稳定性, 提高普通硫化体系和半有效硫化体系胶料动态性能的特点。

#### 3.2 防老剂

近几年, 我国防老剂品种更加齐全, 内在质量进一步提高。南京化工厂已全部实现对苯二胺类防老剂 4020 和 4010NA 的造粒, 总年生产能力达 1.25 万 t。该厂还提高了防老剂 RD 中二、三聚体的含量, 从而有效提高了防老剂 RD 的综合防护效果。华星(宿迁)化学有限公司生产的防老剂 HS-9ilA 为 H 苯胺与不饱和芳烃反应产物经填充剂吸附而制成, 污染性轻, 适用于

彩色电缆和护套胶料。亚磷酸酯类防老剂 TNP 由吉化集团吉林市龙山化工厂生产, 不变色, 无污染, 尤其适用于 SBR 胶料, 具有突出的抗氧化性能。

#### 3.3 硫化剂

上海京海化工有限公司采用非水相法连续高温聚合制备 IS-HS 系列不溶性硫黄, 该产品热稳定性好, 易分散。山西省化工研究所优化工艺, 生产出质量优异的溴化辛基酚醛硫化树脂(201 树脂)1 型和 2 型产品、辛基酚醛硫化树脂(202 树脂), 适用于医用丁基橡胶瓶塞的硫化。使用 201 树脂的密封制品和耐热制品胶料不必添加活化剂, 制品的耐热性能、耐臭氧性能和耐屈挠性能良好。用新工艺生产的共交联助剂 HV268 的性能与进口同类产品相当, 适用于三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)和异戊橡胶(IR)等耐热制品, 并能提高 EPDM 电缆护套的阻燃性能, 改善 CSM 制品的电性能。浙江黄岩东海化工有限公司生产的硫化剂 TCY 适用于丙烯酸酯橡胶(ACM)胶料(一段硫化即可)。

#### 3.4 促进剂

为消除粉尘污染, 镇江振邦化工有限公司将促进剂进行充油、造粒。东北助剂化工有限公司开发成功“三滴加”合成工艺, 所生产的促进剂 DZ 质量良好。淄博颖汇橡胶助剂公司生产的促进剂 NS 质量好, 目前计划扩大生产能力。上海橡胶助剂厂有限公司生产的促进剂 DNBT[2-(2,4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑]混炼操作安全性能好, 适用于硫化时间长的厚制品胶料。

#### 3.5 增粘树脂

增粘树脂主要用于提高胶料, 尤其是合成橡胶胶料的自粘性。近年来, 山西省化工研究所投产的烷基酚醛树脂(203 和 204 树脂)及改性妥尔油松香树脂(207 树脂)之后, 又研制成功 EPDM 用增粘树脂(209 树脂), 该树脂可提高 EPDM 的自粘性能和加工性能, 适用于输送带等制品。北京橡胶研究设计院研制的长效耐湿高增粘树脂 TKM 已由常州常京化学有限公司生产。

#### 3.6 补强树脂

补强树脂又名补强增硬树脂, 用在高硬度、

高定伸应力胶料中,以克服大量使用填料而导致胶料加工困难的问题。补强树脂过去多为齐聚酯,近年来的新品种主要为山西省化工研究所的改性酚醛树脂(205 和 206 树脂,其内含固化剂)。该所和北京橡胶工业研究设计院均开发成功了油改性酚醛补强树脂和脂肪酸改性酚醛补强树脂,这 2 种改性补强树脂的增硬效果显著。

### 3.7 塑解剂

塑解剂分化学塑解剂和物理塑解剂两类,化学塑解剂加速橡胶分解、提高塑炼效果作用明显,如武汉径河化工厂生产的 SJ-103 系列五氯硫酚/活性剂/分散剂混合物。物理塑解剂在混炼时起内润滑作用,一般是可溶于橡胶的锌皂。武汉径河化工厂生产的塑解剂 A 适用于密炼胶料,北京橡胶工业研究设计院研制的增塑解剂 Z-210E 熔点低,特别适合用于开炼胶料。

### 3.8 分散剂

分散剂主要用于改善炭黑和其它粉料在橡胶中的分散性。青岛昂记橡塑科技有限公司生产的胶易素 T78 是炭黑分散剂,能够缩短混炼时间,提高炭黑和其它粉料在橡胶中的分散度,加快胶料挤出速度,降低胶料挤出温度,稳定挤出半成品尺寸。该公司的胶富丽 B-52 是白炭黑分散剂,促进白炭黑和其它无机填料在橡胶中的分散,防止胶料焦烧和喷霜。

## 4 结语

近几年,我国橡胶助剂行业通过不断的开拓和创新,取得了喜人的成绩,在国际市场上已具备了一定的竞争力。进一步提高产品质量和科技含量,不断推出适应下游橡胶行业需要的产品,全面调整产品结构,是我国橡胶助剂行业实现跨越式发展的必由之路。

## 风神公司与中远集运公司 签署战略合作协议

日前,风神轮胎股份有限公司与中远集装箱运输有限公司签署了战略合作暨全球运输合作协议。

在签字仪式上风神公司副董事长、总经理王锋说,本着做大做强中国轮胎业和中国海上运输业的共识,实现强强联合、优势互补、协同发展的目的,风神公司与中远集运公司决定签署战略暨全球运输合作协议,构建长期的战略合作伙伴关系。协议的签订,将使风神公司在新一轮的发展中获得具有国际竞争力的运输服务及成本优势,更加有效地提升产品的国际竞争力。同时,风神公司将一如既往地支持中远集运公司的业务发展,拓宽合作领域,使双方在各自行业中成为全球最具竞争力的企业。

中远集运公司是中国远洋运输集团所属专门从事海上集装箱运输的核心企业,集装箱运输业务遍及全球,经营网点遍及欧、美、亚、非、澳五大洲。自 2004 年风神公司与中远集运公司开展业

务合作以来,双方精诚团结,诚信往来,业务关系日益密切,尤其在应对 2006 年和 2007 年原油价格大幅上涨、海运费大幅调整以及 2008 年金融危机等中加强了合作,实现了携手共进,和谐双赢。中远集运公司常务副总经理周琥说,作为国内各自行业中的领军企业,长期以来中远集运公司和风神公司建立了良好的合作关系,双方结为战略合作关系,是双方继续加强合作的新平台,是共同面向未来的新起点。衷心期望双方以此次战略合作为契机,本着“着眼长期、兼顾当前、互惠互利”的原则,充分发挥各自在资源、产品、渠道、行业的优势,进一步加强交流与合作,不断提升双方的竞争实力,共同应对经济全球化带来的机遇和挑战。

据悉,风神公司是中远集运公司签署战略合作及全球运输协议的国内轮胎行业第一家企业、河南省第二家企业。风神公司与中远集运公司在此次合作中将发挥各自优势,实现信息共享;建立长期的远洋运输合作业务;探讨和研究物流优化组合和国内沿海运输业务;成立相关工作小组,定期沟通,共谋发展。

闫春保