

世界合成橡胶产品现状及发展趋势

朱景芬

(中国石油天然气集团公司 合成橡胶技术开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 分析了世界合成橡胶产品的现状和发展趋势。指出世界合成橡胶产品正处于品种和结构的调整期。SSBR 是 SBR 的发展重点, 稀土钕系 BR 和锂系 BR 是 BR 中备受关注的品种; EPR 新品种(如超低粘度 EPR、长链支化 EPR 和茂金属催化合成的 EPR)不断涌现; NBR 向高性能化和高附加值化发展(如氢化丁腈橡胶、粉末丁腈橡胶、NBR/PVC 和 NBR/PP 等); IIR 的新型高性能产品(如星形支化 IIR 及其卤化物)也已实现商业化; IR 市场正在复苏; CR 重新达成供需平衡, 合成胶乳(如丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳和丁腈胶乳)增长迅速, 热塑性弹性体蓬勃发展。

关键词: 合成橡胶; SBR; BR; EPR; NBR; IIR; IR; CR; 合成胶乳; TPE

中图分类号: TQ333 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)09-0563-05

随着合成橡胶生产技术的不断更新、生产工艺的不断改进以及相关行业, 特别是汽车及其配套工业的发展, 世界合成橡胶工业发展很快并已建成了独立、完整的工业体系。目前世界上主要的合成橡胶品种有 SBR[包括乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)], BR, EPR, NBR, IIR, IR, CR, 合成胶乳[如丁苯胶乳(SBRL)、羧基丁苯胶乳(XSBRL)和丁腈胶乳(NBRL)等]和热塑性弹性体(TPE)等。目前, 世界合成橡胶产品正处于品种和结构的调整期。

1 供需现状和预测

1999 年合成橡胶主要品种的年总生产能力已超过 1 200 万 t, 其中 SBR 的生产能力占总生产能力的 41.0%, BR 占 24.7%, IR 占 11.2%, EPR 占 9.1%, IIR, NBR 和 CR 合计占 14.0%^[1]。国际合成橡胶制造商学会(IISRP)报道, 未来几年世界合成橡胶的年生产能力将增加约 100 万 t, 在新增部分中, 欧美将以 SSBR, EPR 和 NBR 为主, 而亚洲和非洲则将以 ESRB 和 BR 为主^[2]。

1999 年世界合成橡胶总消耗量为 811 万 t, 消耗量最大的品种是 SBR, 占总消耗量的

39.8%, 居第 2 位的 BR, 占 24.1%。消耗量增长较快的品种有 NBR, BR 和 EPR, 1999~2000 年的增长率分别为 7.5%, 5.5% 和 4.5%。在北美地区, 消耗量增长最快的合成橡胶品种是 IR 和 EPR, 预计这两种生胶在 1999~2004 年的年均增长率将分别达到 4.0% 和 3.0%, 同期 SBR 的年均增长率为 2.1%, 其中 SSBR 的年均增长率高达 5.0%, 而 ESRB 仅为 0.8%^[3~5]。

近几年世界合成橡胶主要品种的产能和消耗构成及其发展趋势示于表 1。

表 1 世界合成橡胶主要品种产能和消耗比例 %

品种	产 能		消 耗			
	1998 年	1999 年	1998 年	1999 年	2000 年	2004 年
SBR	42.0	41.0	40.1	39.8	39.7	40.1
BR	20.4	24.7	23.8	24.1	24.6	24.1
EPR	8.8	9.1	10.2	10.4	10.5	10.9
NBR	4.7	4.9	4.0	4.0	4.1	4.0
IR	12.1	11.2	—	—	—	—
IIR	7.2	6.6	—	—	—	—
CR	3.8	2.5	3.9	3.6	3.3	3.3

注: 2004 年消耗量为预计值。

由表 1 可见, 在产能比例方面, SBR, IR, IIR 和 CR 有所下降, 而 BR, EPR 和 NBR 均有上升; 在消耗比例方面, BR 和 EPR 趋于上升, SBR 和 CR 趋于下降, NBR 基本保持不变。

合成橡胶最主要的品种 SBR 与 BR 的产能之比是国家宏观调控国内合成橡胶品种结构的重要

作者简介: 朱景芬(1967-) 女, 山东烟台人, 中国石油天然气集团公司合成橡胶技术开发中心工程师, 学士, 主要从事世界合成橡胶工业的信息研究工作。

参数。1999年世界SBR/BR平均产能比为1.66,我国仅为1.04。

2 主要橡胶品种发展状况

2.1 SBR 占主导地位, SSBR 是发展重点

SBR是合成橡胶中产量最大、用途最广的品种。1999年SBR的消耗量为323.0万t,2000年为332.7万t,预计2004将达到380.3万t,在整个合成橡胶工业中占主导地位。这是因为:①SBR通用性强,尤其是ESBR,既可用于制造轮胎,又可用于制造各种通用橡胶制品;②汽车工业是经济发达国家的支柱产业,SBR中75%用于汽车轮胎,6%用于与汽车工业有关的其它用途;③虽然轮胎设计的更新、子午线轮胎的普及以及轮胎小型轻量化的发展使得ESBR的用量减小,但对SSBR的需求量却在逐年增大,因此SBR在合成橡胶中的主导地位在短期内是不会动摇的。

目前ESBR生产能力已经过剩,主要发达国家将不会再建新的ESBR生产装置,而是逐渐转向发展SSBR。一些大的合成橡胶公司正在计划提高现有的SSBR生产能力或建立新的SSBR生产装置,例如日本瑞翁公司拟投资20亿~30亿日元将其原有的SSBR生产能力提高80%,由 $3 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 提高到 $5.5 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

全世界SSBR消耗量一直处于上升趋势,目前正在以6.8%的速率递增。2000年北美、西欧和日本SSBR消耗量占SBR总消耗量的比例分别为25%,30%和31%。由于SSBR具有低滚动阻力、高抗湿滑性和优异的耐磨性,因此逐步渗透到轮胎工业当中,并已占到轮胎用SBR的约70%。当今轮胎工业朝着绿色轮胎、防滑轮胎、超轻量轮胎的方向发展,也推动着SSBR在不断向前发展。第2代SSBR的滚动阻力可比ESBR减小20%~30%,抗湿滑性能提高3%,耐磨性改善10%,节省燃油3.6%~6.2%。第3代SSBR运用集成橡胶的概念,通过分子设计和链结构的优化组合,最大限度地提高了橡胶的综合性能。第3代SSBR主要有3种形式:其一是大分子链中引入异戊二烯链段制成的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物(SIBR),它集良好的低温性能、低滚动阻力和高抓着性能于一身,是迄今为止性能最为全

面的二烯烃类合成橡胶;其二是含有渐变式序列结构分布的嵌段型SSBR,它较好地平衡了抗湿滑性和滚动阻力,兼顾了物理性能与加工性能;其三是硅烷改性SSBR,它增强了橡胶与二氧化硅等白色补强剂之间的亲和性,配合时可不用或少用钛酸酯等昂贵的偶联剂,这种非污染型产品可满足日益严格的环保要求,符合现代轮胎的发展方向。

2.2 BR 稳居第二, 稀土钕系 BR 和锂系 BR 备受关注

BR的产量和消耗量仅次于SBR,是第二大合成橡胶品种。1999年世界BR的总消耗量为195.3万t,2000年为206.0万t,预计近几年BR的需求量将以2.5%的速率增长,2004年达到225.7万t,在合成橡胶中仍居第2位。BR的生产和消耗之所以稳居前列,是因为:①BR的弹性、耐低温性和耐磨性优于NR,并可以较大比例与NR或SBR并用,使轮胎具有较好的综合性能;②合成原料丁二烯供应充足且价格低廉,使得BR产品价格相对较低;③塑料,尤其是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和高冲聚苯乙烯的发展拉动着用于塑料改性的BR消耗量不断增加。

稀土钕系BR是近年来颇为引人注目的一个BR新品种。其分子链立构规整度高,加工性能、硫化胶物理性能以及抗湿滑性能均优于其它催化体系催化合成的BR。稀土钕系BR具有以下优点:①稀土钕系催化剂属于非氧化型催化剂,残留物不会引发聚合物降解,合成中无需脱除,有利于简化工艺和节能;②可很容易地调整聚合物门尼粘度或生产高门尼粘度的充油基础胶;③采用脂肪烃溶剂,有利于环境保护;④聚合反应具有准活性特征,分子链末端可进一步进行化学改性;⑤有利于实现用气相聚合法生产,完全符合现代合成橡胶工业节能降耗、保护生态环境和产品高性能化的发展趋势。德国拜耳公司和意大利埃尼化学公司现已分别拥有4万和6万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 的稀土钕系BR生产能力,拜耳公司还计划将其生产能力提高至10万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。稀土钕系BR的工业化生产扩展了BR的产品系列,明显改善了BR的性能。以后,随着气相法稀土钕系BR聚合及其改性技术的进一步开发,将使BR的生产技术再迈上一个

新台阶。

锂系BR也是近年来的开发热点之一。同其它催化体系制得的BR相比,锂系BR具有优异的耐寒性和低温屈挠性,还具有色泽浅、透明、不含凝胶和纯度高优点,是优异的塑料抗冲击改性材料,也可用于制造子午线轮胎和其它橡胶制品。锂系BR可同SSBR、高乙烯基BR、中乙烯基BR、SIBR以及SBS在同一套装置上生产。目前约有13个国家、17家公司可以生产锂系BR,品种共有40多个,总生产能力已达 $62 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

2.3 EPBR产能激增且新品种不断涌现

EPBR是七大通用合成橡胶中发展最快的品种之一,产量、消耗量和生产能力均居第3位。1999年世界EPBR消耗量为84.2万t,2000年为87.9万t,预计2004年将达到102.2万t。预计2000~2004年EPBR的需求增长率为3.8%,高于SBR和BR。工业统计数据表明,今后几年内,EPBR的生产能力将大幅度增长,各大生产公司都在计划扩能或新建生产装置。

EPBR产量不断增大的同时,品种牌号也在不断增多,目前已发展到200多个,荷兰DSM公司、美国埃克森化学公司和日本三井石化公司等各有20多个基本牌号。近期推出的EPBR新品种有:DSM公司开发成功的超低粘度EPBR。它是可以自由流动的粉状物,门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)_{125}^{\circ}\text{C}]$ 为6~14,相对分子质量分布窄,耐热性、耐臭氧性、低温柔韧性和贮存稳定性优良。与传统橡胶掺混或单独使用,可降低胶料的门尼粘度,减少操作油用量,改进胶料的加工性、流动性、热老化性、可萃取性和挥发性。该公司还通过分子设计有效地控制EPBR的长链支化度,推出了长链支化EPBR,使其同时具备相对分子质量分布窄和支化度高的优点,物理性能优良,加工性能稳定^[6]。DSM公司还开发出了特定设计的Keltan 8340A新产品,该品种胶分子结构均一,加工性能和流动性良好,可注射成型或在硫化状态下压模成型。美国杜邦-道弹性体公司采用钛茂金属催化剂开发出了EPBR新产品Nordel IP,它属于高度清洁型产品,有13个牌号,相对分子质量分布由窄到宽,门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)_{125}^{\circ}\text{C}]$ 为20~70,加工性能优良,主要用于冷却胶管、电线电缆、建筑材

料和塑料改性等领域。美国尤尼罗伊尔公司采用茂金属催化剂合成的液体EPBR Triene已投入工业化生产,它可与NR、CR和NBR并用,改善材料的屈挠龟裂性和抗臭氧性,降低胶料的混炼温度,主要用于橡胶制品、密封材料、润滑剂、涂料和屋面防水材料等,市场价格是普通EPBR的2~3倍。尤尼罗伊尔公司还推出了牌号为Royal Edge X-4097的EPBR,该胶集不同品种EPBR的性能于一体,具有优异的生胶强度、耐磨性、耐高温性和外观,同时降低了生胶的门尼粘度,不久即可实现工业化生产;牌号为Royal Edge X-4191的EPBR已投放电线电缆市场,它具有相对分子质量分布宽、门尼粘度低、电稳定性优异、加工性能良好的特点,可制成直径为3mm的颗粒,在不加操作油的情况下即可使挤出制品表面十分光滑^[7]。

2.4 NBR继续向高性能化和高附加值化发展

NBR通过化学改性和共混改性,可以开发出多种高性能、高附加值的新产品。

最有代表性的高性能化产品是氢化丁腈橡胶(HNBR)。HNBR的耐热性、耐臭氧性、耐化学性和耐酸性介质的性能均优于普通NBR,耐油性与氟橡胶相当,而耐寒性却优于氟橡胶,耐酸性汽油的能力相当于普通NBR的5倍。HNBR广泛应用于航空航天、汽车工业、电线电缆、石油开采和石油炼制等方面。1998年世界HNBR生产能力为0.86万t,消耗量为0.6万~0.7万t。预计今后一段时期,其需求量将不断增加。据日本瑞翁公司预测,仅该公司生产的HNBR在21世纪初的销售量就有可能达到 $1.2 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$,为此公司已将其HNBR的年生产能力由0.33万t提高至0.43万t,不久还将扩至0.5万t。拜耳公司也将其HNBR年生产能力由0.16万t提高到了0.3万t。

粉末丁腈橡胶(PNBR)是NBR的高附加值化产品之一。其加工性能优异,可与树脂或树脂粉直接掺混进行挤出或注塑,赋予树脂特殊的性能,是一种优良的树脂改性剂,大大促进了橡塑并用的发展。据统计,世界PNBR的年消耗量约为2万t。

采用动态硫化技术制备的NBR/PVC共混型TPE使材料的耐热性和塑性变形性都有很大改

善,需求量在逐年增长,现已广泛应用于软管、垫片、密封条、电线电缆和人造皮革等方面,其代表性的产品有日本瑞翁公司的 Elastar、日本电气化学株式会社的 Denka LCS 和美国 Pilltec 公司的 Temprene。

NBR/PP 共混型 TPE 则是由美国孟山都公司采用动态硫化技术和相容化技术开发成功的,商品名为 Geolast。它具有优良的耐热老化和耐屈挠疲劳性能,耐油性能达到一般 NBR 的水平。NBR/PP 的加工速度可比传统 NBR 提高 10 倍,加工性能优良且密度小,与 NBR 硫化胶相比可节省费用 20%~30%。

此外,NBR 系列的高性能化产品还有羧基丁腈橡胶、液体 NBR、丁腈酯橡胶、聚稳 NBR、预交联 NBR、NBR/聚酰胺共混型 TPE 以及 NBR/EPDM 共混物等。

2.5 IIR 的新型高性能品种实现商品化

IIR 最主要的应用领域是轮胎,占其总消耗量的 80%以上。随着无内胎轮胎的发展,卤化 IIR 的需求正逐年上升。目前,卤化 IIR 需求量已占 IIR 总需求量的 60%左右。国外还在积极开发性能更好的 IIR 新品种,埃克森公司开发出商品名为 Butyl SB 4266 和 4268 的星形支化型 IIR,它们是由异丁烯和异戊二烯在支化剂存在下阳离子聚合而成的,为无规梳状结构,相对分子质量呈双峰分布,支链短,支化密度高,显著改善了材料的加工性能;在此基础上又开发出了商品名分别为 Butyl SBC 5066, Butyl SBB 6222 和 6255 的氯化化和溴化星形支化型 IIR;埃克森公司还开发出了商品名分别为 XP-50 和 Bromo XP-50 (后又更名为 EM DX)的异丁烯-对甲基苯乙烯橡胶及其溴化改性品种,前者具有 IIR 的基本性能和优异的耐臭氧性,后者分子链上含有苜基溴,可与酯、醚等有机化合物进行亲核取代反应,生成相应的二次改性 IIR 产品,如接枝聚合物、离聚体或辐射敏感聚合物等。

2.6 IR 市场逐渐复苏

IR 的生产成本比较高,无法与 NR, SBR 和 BR 等竞争,因而发展缓慢,尤其是 20 世纪 70~80 年代西方一些发达国家先后关闭或拆除了原有的 IR 生产装置更加重了这一局面。而前苏联

及东欧国家则采取优先发展 IR 的方针,使得该地区 IR 生产发展迅速,成为 IR 的主要生产地区。但由于该地区的政局动荡和经济滑坡,导致 IR 的生产能力略有下降,1997 年世界 IR 的生产能力降为 137.4 万 t,1998 年又上升到 138.7 万 t,其中俄罗斯的产量就有 113.0 万 t,约占世界 IR 总生产能力的 81.5%。IR 消耗量在合成橡胶总消耗量中的比例低于 2%。

IR 的发展与以下 3 个方面的因素有关:① IR 与 NR 一直处于竞争之中, NR 生产技术的发展、供应量和价格走势对 IR 的发展具有至关重要的影响;② 异戊二烯单体占 IR 总生产成本的 55% 以上,因此提高单体生产技术水平是 IR 生产发展的关键因素;③ 拥有 IR 绝大部分生产能力和需求以及技术开发能力的俄罗斯的政治、经济发展趋向,对世界 NR 和 IR 的发展具有举足轻重的作用。

目前世界各国的轮胎工业都在向节能型子午线轮胎过渡,这有助于扩大 IR 在子午线轮胎生产中的应用,且俄罗斯经济正在走出衰退的低谷,预计其合成橡胶的消耗总量 2002 年后将以 4.5% 的速率增长,这有利于拉动全球 IR 需求量的增长。因此,虽然目前 IR 所占市场比例较小,但其销售潜力很大,将逐步进入复苏阶段。另外,美国固特异轮胎与橡胶公司拟投资 1 400 万美元将其 IR 装置的年生产能力扩大到 6 万 t,拜耳公司和壳牌公司也将集中力量开发 IR 并开拓其应用市场。

2.7 CR 即将重新达到供需平衡

新型合成材料不断涌现冲击到了传统的 CR 市场,并且 CR 的价格原本就相对较高,这导致 CR 的需求量增长缓慢,西欧等地区的 CR 需求还一直在持续下降。发展中国家受亚洲金融危机的影响,CR 的消耗量也有一定程度的减少,近年来世界 CR 的年需求量一直维持在 25 万~26 万 t,CR 生产能力远远过剩。因此发达国家相继关闭生产装置,CR 的国际供求关系得到了改善,促使德国和美国的 CR 装置满负荷生产,目前装置开工率为 90%~95%。2000 年世界 CR 市场重新恢复供需平衡。预计今后 CR 的需求量将以 0.8% 的速率增长。

2.8 合成胶乳的产耗量增长迅速

合成胶乳中产量和消耗量最大的是 SBRL。随着社会经济的发展、文化水平的提高,对纸张涂布等材料的需求量大大增加,带动着 SBRL 的需求量持续上升。此外,SBRL 橡胶弹性和柔软性优良,物理性能可从橡胶状到树脂状变化,性能调控自由度大,能生成特性和用途不同的多种胶乳,因而使用范围很广。其应用分配比例为:造纸工业 62%,地毯工业 25%,泡沫材料 5%,特殊用途 8%。

XSBRL 可以改善制品的光泽性、耐光性、渗透性和粘合性,近年来的产耗量在迅猛增长,1998 年世界 XSBRL 生产能力为 145.1 万 t,消耗量却高达 181.4 万 t,预计未来几年还将以 2.3% 的速率增长,至 2003 年达到 202.9 万 t。

NBRL 的增长速率也很快,日本瑞翁公司计划投资 250 万美元,建造一套 NBRL 新装置,使其已有产量翻两番,以满足耐油橡胶手套市场的需求。

2.9 TPE 蓬勃发展,市场份额进一步扩大

TPE 是近年来发展最快的一种新型材料,未来 10 年内其增长率将达到橡胶和塑料的 3~8 倍。在各种类型的 TPE 中,苯乙烯类约占 50%,聚烯烃类占 27%,聚氨酯类占 11%,共聚酯类占 5%,聚酰胺类及其它占 7%。欧美使用的 TPE 以苯乙烯类和聚烯烃类为主,日本则偏重 PVC 类。在今后的发展过程中,苯乙烯类 TPE 仍占主导地位,主要用量集中在东南亚及其周边国家和地区,欧洲以聚酯类和聚酰胺类 TPE 需求增长最快,年增长率分别高达 12% 和 14%,北美聚酯类和聚烯烃类 TPE 年增长率分别为 8.9% 和 8.4%。1998, 1999, 2000 和 2003 年预计的 TPE 消耗量分别为 131.0 万、139.5 万、146.0 万和 170.1 万 t, 1998~2003 年的需求量增长速率将为 5.4%,高于七大通用合成橡胶的增长速率,远东地区的 TPE 用量增长速率将高于欧美地区。TPE 消耗量占合成橡胶总消耗量比例将由 1998 年的 11.0% 增大到 2003 年的 12.5%。目前 TPE 的应用领域按其用量大小依次为汽车工业、工业制品、建筑行业、日用制品、电线电缆、医用制品和鞋用材料。对 TPE 进行市场开拓和应用研究已

成为至关重要的可持续发展动力。预计今后各 TPE 应用领域的增长速率大小依次为医用制品、日用制品、建筑行业、汽车部件、工业机器和设备零部件以及电线电缆。

近年来 TPE 的性能也在不断改进,如改善了压缩永久变形,提高了耐热性,改进了流动性和抗冲击性,增加了可喷涂性,开发了较软品级和可发泡的牌号。例如无污染环境之虞的聚苯乙烯类热熔型粘合剂正在飞速发展,将占据未来压敏胶的主导地位;氢化、环氧化等高性能化苯乙烯类 TPE 成为开发热点;反应型和茂金属系聚烯烃类 TPE 发展迅速,对传统的机械共混型聚烯烃类 TPE 构成强烈冲击,典型产品有 Montell 公司的 Adflex(反应器型改性聚丙烯)、联碳公司的 Flexomers(乙烯-丁烯共聚物)、埃克森公司的 Exact(茂金属乙烯-辛烯共聚物)、杜邦-道弹性体公司的 Engage(茂金属系乙烯-辛烯共聚物)。聚酯类、共聚酯类、聚酰胺类 TPE 与其它弹性体的复合化或合金化也是研究开发的重要方向之一。

3 结语

21 世纪的世界合成橡胶工业以智能化设计与合成、高效清洁生产为基本特点。在市场竞争更为激烈的情况下,在不断调整发展方向、优化生产工艺、提高产品质量和积极开发新技术与新品种的同时,更加注重对现有合成橡胶品种的改性,使之不断向专用化和高性能化方向发展,进一步拓宽应用领域,更加适应环境保护要求的发展。

参考文献:

- [1] 若野直子. 合成ゴム[J]. 化学经济, 2000, 47(4): 116.
- [2] IISRP. 2004 年世界合成ゴム消耗量的年均增长率为 2.9% [J]. ゴム工业, 2000, 36(5): 59.
- [3] IRSG. IRSG says consumption to increase 2% [J]. Rubber World, 1999, 221(2): 14.
- [4] IISRP. SR use growth to continue through 2004 [J]. Rubber World 2000, 221(1): 14.
- [5] IISRP. World SR demand to rise 3.4 percent in 2000 [J]. European Rubber Journal 2000, 182(40): 18.
- [6] Avon. Long chain branching EPDM [J]. Rubber World, 1999, 221(7): 62.
- [7] Avon. EPDM polymer [J]. Rubber World 1999, 220(6): 74.