



特种橡胶生产现状与发展趋势

萧楠

1 前言

汽车、电子电气、建筑、交通运输等工业快速发展对橡胶和橡胶制品提出更高要求,促进和带动了我国特种橡胶的应用与开发,近年来国内特种橡胶生产技术和应用取得较大发展。由于特种品种繁多,以下介绍我国常用的特种橡胶生产与应用。

2 特种橡胶的生产与应用

2.1 氟橡胶

氟橡胶具有耐油、耐热、耐溶剂、耐强氧化剂及良好物理性能,主要应用于汽车的密封材料、输油管道和液压系统,用于耐高温、耐压和耐油环境下的绝缘材料,塑料挤出添加剂和仪器仪表工业等领域。自从氟橡胶问世以来,新产品开发层出不穷,目前最具发展前景的品种主要有聚烯烃类氟橡胶、亚硝基类氟橡胶、全氟醚橡胶、氟化磷脂橡胶、不需要硫化的氟化橡胶、高含氟橡胶、液体氟弹性体、四丙氟橡胶等。

近年来,随着我国汽车等工业的快速发展,对氟橡胶的需求大幅度增长,国内氟橡胶生产逐渐步入正轨,我国目前主要生产企业是四川晨光研究院和上海三爱富新材料有限公司,2002 年生产能力约为 1300t,产量很少、品种单一,主要为 26 型氟橡胶,年总产量约为 700t 左右。近年来我国氟橡胶的消费增长迅猛,2002 年国内氟橡胶的需求量达到 2000t,预计 2003 年需求量达到 2500~2700t 左右,产不足需,每年需要从国外进口相当数量的产品满足国内需求,主要进口国是美国、俄罗斯和意大利。随着我国汽车工业、航空航天工业及合成树脂和石油工业快速发展,预计 2005 年

国内氟橡胶的需求量将达到 4500t 左右。

鉴于我国氟橡胶需求强劲,四川晨光研究院 2001 年开始扩产其氟橡胶装置,目前年生产能力达到 500t,采用拥有自主知识产权的偏氟乙烯水蒸汽稀释裂解新工艺和连续聚合、氟橡胶不粘辊、双螺杆挤出脱水新工艺,产品质量达到国外先进水平;上海三爱富新材料公司 2003 年下半年千吨级 HFC-134a 工业化实验装置开车成功,计划新建氟橡胶装置,有望进一步占领国内氟橡胶市场;日本大金公司在常熟投资建设的氟聚合物基地项目也开始启动,其中包括氟橡胶项目,另外国内巨化公司等单位也计划建设氟橡胶装置,预计 2004 年国内氟橡胶产量将快速增加。

今后国内在提高生产能力的同时,要加快品种研制、配方开发和加工研究,将三者有机地结合在一起,逐步缩小与发达国家和地区的差距。

2.2 丙烯酸酯橡胶

丙烯酸酯橡胶简称 ACM,是以丙烯酸酯为主单体经共聚而得的弹性体,其主链为饱和碳链,侧基为极性酯基。特殊结构赋予其许多优异的特点,如耐热、耐老化、耐油性能、耐臭氧、抗紫外线等性能,被广泛应用于各种高温、耐油环境中,特别是用于汽车的曲轴、阀杆、汽缸垫、液压输油管等,有汽车胶的美称。

丙烯酸酯橡胶的共聚单体可分为主单体、低温耐油单体和硫化点单体等 3 类单体。常用的主单体有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯等;随着侧酯基碳数增加,耐寒度增加,但是耐油性变差,为了保持 ACM 良好耐油性,并改善其低温性能,需合成一些带有极性基的低温耐油单体,据报道的低温耐油单体有:丙烯

酸烷氧醚酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸聚乙二醇甲氧基酯、顺丁烯二酸二甲氧基乙酯等。另外杜邦公司采用乙烯与丙烯酸甲酯溶液共聚,也可以明显提高产品低温屈挠性;为了使 ACM 方便硫化处理,还必须加入一定量的硫化点单体,如含氯型的氯乙基乙烯醚、环氧型的甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油酯、烯键型的 3-甲基-2-丁烯酯、羧酸型的顺丁烯二酸单酯或衣糠酸单酯、另外还有报道采用乙酰乙酸烯丙酯等。

我国自 20 世纪 80 年代初先后有北京化工大学、北京化工研究院、四川大学、沈阳和咸阳橡胶制品研究所等单位进行研究与开发。目前国内主要生产企业有吉林市油脂化学工业公司、苏州助剂厂、成都青龙丙烯酸酯橡胶厂、核工业部建峰化工总厂、成都化肥厂化工分厂和北京通县通运工业集团公司高分子材料公司等。主要产品有 AR、BJ 和 JF 等系列产品,年生产能力约为 2000t 左右,年产量在 1000t 以上。ACM 制品目前主要应用在汽车工业,其主要制品有轴封,包括前后曲轴、操作手柄、小齿轮、速度器、传动轴接头、伺服盖等油封;变速箱中活塞密封、立式离合器及变速箱手动操纵杆密封;阀杆密封;O 型圈;油盘密封垫;支重轮密封;轴承防尘罩;气动刹车滑行控制密封;电绝缘制品包括电点火电缆、火花塞套;散热管胶管等。另外 ACM 还不断应用于高压电缆和地下掩埋电缆护套、电器制件的胶辊、传动带和胶管等。

目前我国在汽车上应用最多的是各种高温耐油密封件,根据我国汽车生产和保有规模推算出其需求量,我国汽车工业“十五”规划数据(不含农用车)显示,2005 年和 2010 年我国汽车保有量和需求量将分别达到 2198~2335 万辆,289~336 万辆和 3100~3315 万辆,389~472 万辆。目前国内主要轿车、客车和载重货车平均每辆车消费 ACM 约为 0.8kg 左右。预计我国 2005 年和 2010 年汽车工业对 ACM 的需求将分别达到 0.8 万 t 和 1.3 万 t,尚不包括国内用于出口的密封制品对 ACM 的消耗。因此我国开发生产 ACM 具有广阔的市场前景和良好的经济效益。

2.3 氯磺化聚乙烯

氯磺化聚乙烯(CSM)是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯经过氯化和氯磺化反应制得的一种特

种橡胶。具有良好的着色性、耐油、耐热、抗氧化性、耐候性、耐腐蚀性、阻燃性、耐磨性和韧性,因而用途广泛。CSM 生产工艺主要有两条路线,分别为溶液法、固相法。其中比较成熟和常用的工艺路线是溶液法,传统多采用四氯化碳作溶剂,受到《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》规定,加强对四氯化碳的控制,因此 20 世纪 90 年代 CSM 合成技术中最大技术课题是采取不破坏臭氧层的新型非四氯化碳溶剂替代四氯化碳作溶剂,国外主要生产商已经有效的解决了这个问题,多采用新型溶剂法,而目前国内仍主要采用四氯化碳溶剂法。为了克服溶液法溶剂用量大、后处理困难和能耗高等缺点,国内外进行大量固相法生产 CSM 的研究,固相法尽管比较环保与能耗低,但是由于反应温度较高,反应热不易带走导致物料粘稠,粘接在反应器壁,导致产品容易接焦,产品质量差,因此在工业化生产中还有很多亟待解决的问题。

目前国内生产厂家主要有中石油吉林化学工业公司、湖南益阳化工一厂、安徽化工研究院试验厂、潍坊亚星化工股份有限公司等数家企业生产,年生产能力约为 6000t,CSM 作为一种具有特殊结构和特殊性能的橡胶品种,在电线电缆、防水卷材、汽车工业等领域得到广泛应用。据不完全统计,目前国内 CSM 年消费量约为 8000t,其中 80%用于防腐涂层,其余小部分用于电线电缆、覆盖材料等。以 CSM 为基础材料制备的防腐涂料用途非常广泛,可以用作工业池、槽、水库衬胶和屋面防水卷材。CSM 通常以未硫化胶卷材形式使用,在施工现场粘合。在屋面防水卷材方面,CSM 可以与乙丙橡胶、改性沥青相媲美,作为性能优异的防水卷材和池槽内衬等;还适用于室内外的化工设备、钢架、桥架等钢铁设施和水泥建筑物及其构件表面的防腐、防水、防渗工程的涂装,能够满足石油化工、冶金建材等工矿企业冷却塔施工随翻模板随涂刷的要求。由于 CSM 具有耐候、耐臭氧、耐腐蚀、阻燃等多种优异性能,需求量以较快速度增长,预计 2005 年该领域将消耗 CSM 约为 0.8 万 t。CSM 是多种电线电缆的理想材料,它比氯丁橡胶具有更好耐热性。目前我国 CSM 在电绝缘材料上应用刚刚起步,随着应用不断开发,预计 2005 年电绝缘材料领域将消耗

CSM 约为 0.15 万 t。在国外 CSM 广泛应用于汽车工业,而目前我国在这方面应用几乎是空白。CSM 在汽车上主要用于空调、输液系统、排气控制、燃料管路和真空调节系统上的胶管,另外还可用作火花塞帽和点火线、火花塞套管、汽车密封条、拖车篷布、软管和驾驶盘底漆,随着我国汽车工业零配件的国产化进程的日益加快,CSM 在汽车工业中潜在消费量巨大,预计 2005 年 CSM 在汽车工业中的潜在需求量最少应在 0.3 万 t 以上。预计 2005 年我国 CSM 的总需求量将达到 1.3 万 t 左右,目前国内生产能力不能满足市场需求,因此氯磺化聚乙烯发展前景广阔。

今后我国 CSM 工业发展关键在于加快非溶剂法合成 CSM 的研究工作,并加大 CSM 在电线电缆和汽车工业中的应用,在产品品牌上做到系列化、专用化、精细化、高纯化。

2.4 氯化聚乙烯

氯化聚乙烯是聚乙烯通过氯化反应得到的高分子材料,氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等多种橡胶相容性好并能进行共硫化,因此氯化聚乙烯多与各种橡胶并用制备成橡胶制品,应用范围广泛。

我国自 20 世纪 90 年代通过引进几套国外先进工艺技术与设备,极大促进了国内氯化聚乙烯生产与发展。近年来规模不断扩大,产量逐年递增,2002 年我国氯化聚乙烯生产能力超过 7 万 t,产量约为 6 万 t,其中出口量约为 0.8 万 t,目前已经成为仅次于美国的第二生产国。并形成了以潍坊亚星公司为龙头的生产企业,亚星集团的年生产能力约为 3 万 t,品种系列化,基本上可以满足国内不同用户的需要。

我国生产的氯化聚乙烯 90% 用于 PVC 改性,约 10% 用于电线、电缆和 ABS 树脂改性。目前住宅小区基本上采用聚氯乙烯水管替代以前铸铁管,大大带动硬质氯化聚乙烯大量需求,随着电线、电缆、橡胶、建材工业的发展和聚氯乙烯在涂料和合成材料领域应用的开拓,氯化聚乙烯市场前景非常光明。我国加入 WTO 后,氯化聚乙烯产品出口有相当幅度的增加,可以看出国内氯化聚乙烯出口前景不错。预计 2005 年我国氯化聚乙烯的国内需求量加上出口量将超过 6 万 t。

随着工业发展,对橡胶制品的综合性能要求

越来越高,单一胶种制备的橡胶制品远远不能满足要求,因而橡胶的并用成为橡胶工业研究重点课题,而氯化聚乙烯与绝大多数橡胶相容性好,因此开发氯化聚乙烯与多种橡胶并用非常重要和有前景。国内以前主要采取氯化聚乙烯与通用橡胶并用改善其耐疲劳、耐磨性或降低生产成本;现在氯化聚乙烯与氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶和氟橡胶等多种特种橡胶共混并用已经成为研究的热点。因此今后国内要加大氯化聚乙烯在橡胶制品中的应用,既促进氯化聚乙烯生产与发展,又促进国内橡胶及制品工业的进步。

2.5 氯醚橡胶

氯醚橡胶是由环氧氯丙烷均聚或由环氧氯丙烷和环氧乙烷共聚而成的橡胶,其耐热、耐磨、耐撕裂和气密性比丁腈橡胶、氯丁橡胶要好;耐油和加工性能比三元乙丙橡胶要好,综合性能优异。

我国氯醚橡胶的生产企业主要有武汉有机实业股份有限公司、河北沧州化工厂等企业,2003 年生产能力约为 2000t,2002 年产量约为 1300t 左右,主要产品有均聚型氯醚橡胶、二元共聚型氯醚橡胶和三元共聚型氯醚橡胶等 3 个品种。

近年来氯醚橡胶以其优异的耐高低温性和耐化学稳定性在汽车配件,如薄膜件、燃料管、控制流量软管和蒸汽胶管中应用,同时在航空和船舶密封材料中应用。另外氯醚橡胶优异的气密性和耐介质性,尤其是耐制冷剂氟里昂性,在我国制冷压缩机密封件中逐渐得到应用。

氯醚橡胶价格较贵,应用受到限制,为了扩大氯醚橡胶的应用,今后应重点开展氯醚橡胶与各种橡胶的并用研究工作,如国内已经进行了丙烯酸酯橡胶/氯醚橡胶共混、氯化聚乙烯/氯醚橡胶的共混的研究工作,并取得一定成效。

2.6 其他

除上述介绍的一些特种橡胶外,国内在其他特种橡胶品种方面研究开发生产方面也取得一定成绩。

硅橡胶,具有耐高温、耐老化、透明性高、生理惰性好、与人体组织不牵连、生物适应性好等特点,广泛应用于计算机键盘、汽车垫片、防粘涂层、医用材料等领域。尤其在医学领域应用近年来发展很快,国内也有多家企业进行生产与应用。近年来硅橡胶研究开发进展迅速,如国内采用处理

过的白炭黑或者在乙烯基硅橡胶中加入高乙烯基含量的低相对分子质量聚硅氧烷生产高抗撕硅橡胶。国内也开发生产出不用二段硫化的硅橡胶;晨光化工研究院、上海树脂厂等企业纷纷加快硅橡胶的合成与应用,部分企业采用引进设备提供多种混炼胶。硅橡胶在电线电缆和医学领域用途看好,浙江永康华建硅橡胶公司、山东东岳集团均规划建设硅橡胶新装置。

丁腈橡胶加工与改性,将乳聚丁腈橡胶在催化剂和高压下加氢得到氢化丁腈橡胶,具有优异的耐热性、耐油性、耐寒性、耐老化性能、耐磨性和耐硫化氢性能和强度高优点,在汽车燃油系统上得到广泛应用,综合成本比氟橡胶低,用其制作的汽车同步带寿命与发动机寿命相同;另外可制造在各种苛刻条件下的输油胶管和密封件,油井用多种橡胶件等。我国吉林化工研究院成功开发出氢化丁腈橡胶,同时也开发成功粉末丁腈橡胶,今后应加快推进其产业化进程。

特种氯丁橡胶,近年来国内开发出易加工型氯丁橡胶,是由凝胶型氯丁橡胶与溶胶型氯丁橡胶共混而成,易加工型氯丁橡胶具有胶料混炼快、挤出口型膨胀率小、挤出产品表面光滑、硫化时模内流动性好等特点,已在电线电缆和胶管胶带中应用,效果非常理想;另外耐寒型氯丁橡胶、粉末型氯丁橡胶/甲基丙烯酸甲酯接枝橡胶、遇水膨胀型氯丁橡胶和水基氯丁橡胶粘合剂也在加快开发。

另外近年来国外开发的茂金属催化三元乙丙橡胶的出现具有重要意义,传统三元乙丙橡胶采用纳塔-齐格勒型催化剂,存在很多问题,如残余催化剂较多、门尼粘度及各组份比例难以恒定,因此影响了其充分发挥性能,美国道化学公司成功开发了茂金属催化剂催化合成三元乙丙橡胶,商品名为 Nodel IP,这种三元乙丙橡胶耐热性和电性能大有改善;强度高;门尼粘度系数恒定,利于配方设计、加工工艺和制品性能的稳定;耐水蒸汽性能优良,特别适用于需要长期耐高温的制品,如汽车散热器弯管;而且其熔点随温度变化而变化,有利于通过改变加工温度来提高加工质量和效率等优点。

3 结束语

我国特种橡胶工业生产开始起步,但是目前主要能够生产丙烯酸酯橡胶、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、氟橡胶、硅橡胶和氯醚橡胶等少数品种,而且这些胶种基本上没有形成系列,品种单一、牌号少;产量小,许多产品如丙烯酸酯产品、氟橡胶品种尚没有形成规模化生产,还有许多胶种处于试验阶段;产品质量不稳定、环保压力比较大;专用的配合剂比较少,基本使用传统的防促剂和加工助剂,对提高特种橡胶及其制品质量十分不利;加工工艺和设备落后等。

随着我国汽车及其他工业快速发展,对特种橡胶品种和质量提出更高要求,今后我国要加快合成和加工工艺开发与引进,重视特种橡胶与通用橡胶的并用与改性研究,尤其是要加快与汽车工业相关的丙烯酸酯橡胶和氟橡胶等特种橡胶的应用研究与生产。

益阳橡塑机彭志深获殊荣

益阳橡胶塑料机械集团有限公司密炼机开发设计项目负责人彭志深,日前分别获得湖南省“芙蓉百岗明星”和省经贸系统“科研创新先进个人”殊荣。

36 岁的女高级工程师彭志深,凭着刻苦钻研,不断创新的精神,为密炼机开发创新作出了突出贡献。由她负责开发设计的 GK250E 密炼机转子列为国家“十五”规划重大科研项目,并首次出口欧洲市场;GK270N 密炼机液压上顶栓设计填补了国内空白;GK400N 密炼机获湖南省科学技术进步二等奖;她主持研制开发的 GK45E 密炼机取代翻斗式机型,大大提高了小型橡胶制品的产品质量;她对进口 F270 密炼机转子改进,设计的新型穿轴式转子提高了转子强度及密炼机技术含量,其论文《F270 密炼机大修与改进》获市科学技术论文一等奖。

通过她的努力,目前益橡塑机公司 GK 型密炼机品种已达 10 多个型号,实现了产品系列化、制造专业化。该公司成为国家大型密炼机研制的总负责单位。GK 型密炼机国内市场占有率达 85% 以上,产品远销法国米其林、意大利、日本、伊朗等 10 多个国家和地区。

李中宏