

热塑性弹性体的发展(一)

于清溪

1 概述

近 20 多年来,随着纳米技术和循环经济的迅猛发展,热塑性弹性体(TPE)日益受到重视,增长速度不断加快。1980 年,全球 TPE 消费量不过 30 万 t,1990 年增至 65 万 t,从 1995 年开始超过 100 万 t,2000 年达到 150 万 t,2003 年实际消耗 185 万 t,2005 年为 200 万 t。目前,世界 TPE 年销售额达 100 亿美元,年均增速为 6.4%。

具体来讲,上世纪 70~80 年代初增速最快,年均达到 10%以上,从 90 年代起,美国、日本和欧盟等国家发展速度有所放慢,增幅减至 4%~6%。与此同时,亚州地区则达到 8%以上的高速增长,特别是中国进入 21 世纪以来,一直以两倍数呈现井喷式的发展。2004 年消耗量已达到 55 万 t,占全球 TPE 总量的 27%以上,现已位居世界前列。世界 TPE 消费量增长情况见表 1。

表 1 世界 TPE 分地区消费增长情况 万 t

	1990 年	1995 年	2000 年	2005 年
北美	28	35	61	72
欧盟	26	29	36	38
亚洲	11	41	53	90
世界	65	105	150	200

注:美国 kline 咨询公司报导,2004 年全球 TPE 需要量为 191 万 t,其中 TPS 占 45%,TPO 占 35%。

现在 TPE 在橡胶消耗量中所占的比例已经达到 10%,较 1990 年的 5%上升了 5 个百分点。在合成橡胶中则由 7%扩大到 16%以上,从具体品种来看,三大通用品种以 TPS 的用量最多,已接近 100 万 t,占全部 TPE 消费的 48%。TPO 是近年发展速度最快的品种,增速在 8%以上,占到 TPE 的 31%,达到 60 多万 t。其中 TPV 更快,增速超过 15%,现已占 TPO 用量的 30%左右,约 18 万 t。TPVC 消费量呈逐年缓慢下降的趋势,

日本已减至 2 万 t 左右,大部分被 TPO 取代,全球消费量估计也不到 10 万 t,降至 4%以下,据悉最近有的国家又开始回弹。

工程用 TPE 以 TPU 为最多,全球消费量已达 20 万 t,增速为 6.3%,占 TPE 总用量的 9.5%;TPEE 有 13 万 t,占 6.5%,另外,TPA 的发展速度也很快。TPF 虽有增长,不过数量仍极为有限。另外,属于通用型的 TPB、TPI 基本维持现状。

预计 2008 年世界 TPE 消费量将可达 250 万 t,届时将占橡胶消耗量 2300 万 t 的 10.9%,在其它的 2800 万 t 的塑料类弹性聚合物(PVC、PE、EVA、EP 等)中所占的比重,也将达到 8.9%以上。2010 年 TPE 有望达 300 万 t,将涵盖除轮胎以外的所有合成橡胶和天然橡胶应用领域,成为一种可代替部分橡胶和取代部分塑料的又一个技术含量较高的节能环保型合成材料。

2 主要 TPE 发展现状

2.1 TPS(苯乙烯类热塑性弹性体)

TPS 为苯乙烯-双烯烃-苯乙烯的阴离子嵌段共聚物,系最早开发生产的热塑性弹性体。目前世界 TPS 的生产能力(含部分 S-SBR)已达 200 万 t 以上,有 10 多个国家和地区的 30 多家企业生产,年增速约为 4.8%,设备开工率在 60%以上。主要国家、地区及生产厂家的 TPS 生产能力见表 2 和表 3。

美国是生产 TPS 最早、产量最大和消费最多的国家,其产销量占全球 1/4 以上。有 7 个企业生产,产能超过 52 万 t,所开发的 TPS 生产技术如 Shell、Firestone、Philips 等输出到世界各地。如今,这些企业已经大多数易主,生产长期处于过

表 2 世界主要 TPS 生产国家和地区 万 t			
国家地区	年产能力	国家地区	年产能力
美国	52.3	欧盟	54
里普伍德	17	德国巴斯夫	3
BS/FS(日)	11	巴斯夫(比利时)	6.5
阿克化学	10	德国里普伍德(美)	6
埃尼(意)	4	法国里普伍德(美)	6.5
德士古聚合物	4.5	荷兰里普伍德(美)	—
德士古聚合物	1.2	意大利埃尼	11
菲利普斯化学	3.4	比利时阿托菲纳	10
可乐丽(日)	1.2	西班牙雷普索尔	11
中国	57.4	日本	24.1
中石化岳阳	13	旭化成	12
中石化燕山	6	日本合成橡胶	3
中石化茂名	5	日本弹性体	1.2
中石油	6	日本瑞翁	1
台湾奇美实业	12	日本电气化学	0.2
李长荣化学	8	日本可乐丽	2.7
台湾合成橡胶	5.4	出光兴产 DSM(荷)	4
英全化工	2	—	—
韩国	4.5	墨西哥	8.7
LG 化学	3	巴斯夫(德)	4.5
锦湖石化	1.5	Negromex	4.2
印度 A TV	3	巴西 里普伍德(美)	2

表 3 全球 10 大 TPS 生产厂家(2004 年)			
企业名称	主要产品	年产能 力/万 t	商品牌号
里普伍德控股(前壳牌化学)	—	—	k raton
俄亥俄/ 美	SBS/ SIS/ SEBS	31.5	
贝雷/ 法	SBS/ SIS/ SEBS	17	
维赛林/ 德	SBS/ SIS	6.5	
鹿特丹/ 荷	SBS	6	
帕利尼亚/ 巴西	SBS	2	
中石化集团	—	24	—
岳阳巴陵石化	SBS/ SIS	13	巴陵
北京燕山石化	SBS/ SIS	6	燕山
广东茂名石化	SBS	5	南海
埃尼化学	—	15	Europrene
拉文那/ 意	SBS/ SIS/ SEBS	11	
得克隆斯/ 美	SBS/ SIS	4	
巴斯夫	—	14	Styrolus
路德维希港/ 德	SBS	3	
安特卫普/ 比利时	SBS	3.5	
安特卫普/ 比利时	SBS	3	
阿特拉米腊/ 墨西哥	SBS	4.5	
旭化成 川崎/ 日	SBS/ SIS/ SEBS	12	Tufprene
奇美实业/ 中国台湾	SBS	12	kilton
普利司通/ 费尔斯通(BS/FS)			
得克萨斯/ 美	SBS/ S-SBR	11	stereon
阿托菲纳 安特卫普	SBS/ S-SBR	10	Finaprene
阿克化学		10	
普莱克明	SBS/ SIS	4.5	
普莱克明	SBS	5.5	
李长荣化学/ 中国台湾	SBS	8	Enprene

剩状态。欧洲也是 TPS 最发达的地区,德国、法国、意大利、比利时、荷兰、西班牙 6 国的合计产能已达 54 万 t,超过了美国。日本有 7 个企业生产,技术多从美欧引进,产能达 24 万 t,同美、欧一样也处于严重过剩状态。

中国是 TPS 发展最快国家,从 1990 年以来以年均 10%以上的速度增长,2004 年生产能力已达 30 万 t。其中中石化集团有 3 个企业,装置能力 24 万 t,北京燕山石化研发的 TPS 聚合技术还出口意大利并在美国建厂生产,中石油集团的锦州、大庆、独山子 3 家石化厂约 6 万 t。台湾有 4 个企业,主要利用国外技术,生产能力为 27.4 万 t。中国大陆和台湾地区的 TPS 合计起来,设备能力已达到 57.4 万 t,同美欧一起在世界上处于三甲地位。

全球最大的 TPS 生产厂家为美国的里普伍德控股公司,最近改名克拉顿聚合物公司,以前称为壳牌化学,以 K raton 的商品驰名世界。现有 5 个工厂分布在美国、德国、法国、荷兰和巴西各地,总生产能力达到 31 万 t,美国本土最大工厂为 17 万 t,可称为 TPS 最具代表性的企业。我国中石化集团将旗下的巴陵、燕山和茂名统合起来有 24 万 t,位居世界第二,巴陵石化也是仅次于美国里普伍德俄亥俄州工厂的又一大型企业。意大利埃尼化学和德国巴斯夫以 15 万 t 和 14 万 t 位居世界第 3、4 位,日本旭化成和台湾奇美实业以 12 万 t 并列第 5 位,日本在美国的 BS/FS 排名第 7,比利时阿托菲纳和美国阿克化学并列第 8,我国台湾省李长荣化学位居第 10 位。10 大 TPS 企业的生产能力占到世界的 70%以上。

40 年来,世界 TPS 生产技术和产品不断改进,现已发展到第四代。作为第一代的苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物的 SBS,产业化几十年久盛不衰,广泛用于鞋类底材,沥青改性剂和树脂并用等,成为制鞋和铺路行业的主导材料,全球年产量已达 60 多万 t。以异戊二烯取代丁二烯嵌段共聚的第二代 TPS-SIS,由于更接近 IR 或 NR 的性能,因而已扩展到各类胶粘剂和密封剂,特别是成为热熔性感压粘合剂的最佳材料。产业化以来,以年均 6%~7%的速度快速增长,目前世界 1/3 的厂家均有 SIS 生产,2003 年全球产量达到 26 万 t,产能 36 万 t,占 TPS 总量的 1/3。

为了改进 SBS 和 SIS 在耐热性、耐天候老化性、耐磨和耐油性方面存在的问题,上世纪 90 年代以来又出现了第三代 TPS 的饱和型 SBS 和 SIS,即将其中的丁二烯,异戊二烯进行加氢反应,生成聚乙烯—聚丁烯(EB)和聚乙烯—聚丙烯(EP),而后嵌段形成 S-EB-S 和 S-EP-S 的结构形态,称为 SEBS 和 SEPS。目前,SEBS 在克拉顿(里普伍德)、埃尼、旭化成等公司都已批量生产。我国巴陵石化也即将建成 2 万 t 的装置,主要用途是利用其更好的耐热性、耐天候性、耐磨性和耐油性,作为工程塑料的增容剂改性尼龙(PA)、聚碳酸酯(PC)等树脂。与聚丙烯(PP)熔融共聚生成 IPN 型互穿网络化合物,可大大提高工程塑料的耐寒、耐热性能。

近些年来,SEBS 和 SEPS 又从线型聚合物发展到星形聚合物,进一步增加流动性和粘合性,并提高刚性和纵横收缩的一致性,更适用于多种工程塑料的重叠注塑,同时扩大用于环氧树脂改性,成为良好的树脂塑料改性剂。另外,还出现了热固性塑料专用的改性 SEP。日本 JSP 开发出在 SEBS 的 EB 部分导入苯乙烯的第四代 TPS-

SSEBS,又进一步大幅度改善其耐热温度。可乐丽开发了 TPS 与 TPU 结合的聚合物,进一步提高了抗冲击、耐热和耐油性能。

新的 SEBS 和 SEPS 有着良好的充模性和再生性,更适于制造复杂的部件。主要目标是代替有毒性的 PVC,制造玩具、包装、医疗器械配件、赛车轮胎和建筑材料,特别是与人体健康密切相关的领域,如医用部件、软质玩具以及与 TPU 竞争用于奶嘴、医用导管和电脑键盘衬垫等产品。最近 TPS 还利用 TPV 动态硫化技术,生产 TPS-TPV 以解决 TPS 在耐切割性、耐裂口性和耐热变形等方面存在的严重问题,进一步改善 TPS 现存的缺点,作为汽车内饰材料等用途正在扩大使用范围。最新开发的新型茂金属聚合物聚苯热塑性弹性体(PSE),苯乙烯含量已达 80%,与聚乙烯(PE)共混形成合金,强韧性非常好,成为优异的塑料韧性材料。

总之,TPE 作为介于 SBR、BR 橡胶与 PVC、PE 塑料之间的弹性体,已经开拓出自己的空间,形成有自己特色的环保节能性材料。TPS 的消费用途详见表 4。

表 4 美、欧、日、中 TPS 消费用途构成 %

费消用途	美国		欧盟		日本		中国	
	2000 年	2005 年	2000 年	2005 年	2000 年	2005 年	2000 年	2005 年
鞋类	3	2	40	34	3	2	70	63
沥青改性剂	30	36	28	30	25	27	10	14
胶粘剂高密封剂	36	34	13	14	28	27	3	3
聚合物改性剂	15	14	8	9	35	34	—	1
粘度指数改性剂	6	4	1	1	—	—	—	—
建筑防水材料	—	—	—	—	—	—	10	12
其他	10	10	10	12	9	10	7	7
合计	100	100	100	100	100	100	100	100

TPS 在美国主要用作路面的沥青改性剂和胶粘剂,两者合计占到整个 TPS 的 2/3 以上。欧盟由于意大利和西班牙的制鞋业非常发达,鞋类用量占到了 40%,沥青改性同美国一样占 30%左右。日本使用的大头是用做聚合物改性剂,占据了 1/3 以上的位置,其次胶粘剂和沥青改性剂分别各占 1/4。中国制鞋业最为发达,年产量达 80 亿双,

占全球产量 60%,因此 TPS 的 2/3 用于制鞋业。近年,在沥青改性剂和建筑防水材料方面也得到快速发展,现已分别达到 12%以上。热熔压敏胶也大量使用 SIS,用量占其产量的 1/3。2004 年,国内 TPS 生产量为 24.24 万 t,需要量在 50 万 t 左右,约 20 多万 t 要从韩国和美国等进口。我国已成为全球最大的 TPS 消费国。(未完待续)

▲3 月 18 日,国家统计局中国行业企业信息发布中心在人民大会堂隆重召开第 10 届新闻发布会,对中国市场近 120 类商品 2005 年度销售统

计前 10 位品牌企业结果进行统一发布,双星牌运动鞋连续 10 年夺得同类商品销售第一位。
王开良