

热塑性弹性体的发展(二)

于清溪

(续上期)

2.2 TPO(聚烯烃类热塑性弹性体)

TPO 通常为烯烃橡胶与烯烃塑料的共混物,最代表性品种为乙丙橡胶(EPDM)与聚丙烯塑料(PP)共混合的 EPDM/PP-TPO,软链段橡胶与硬链段塑料的比例由 30:70 到 70:30 不等。TPO 最早是在二十世纪 70 年代初,首先由生产 EPDM 的美国 Du Pont 公司以机械常规共混法而开发的 TPE。而后,世界各 EPDM 生产厂家相继在本企业或设立子公司生产 TPO。

现在,TPO 的生产量虽未见专门报导,但从目前全球 EPDM 产量已达 110 万 t 和其中约有 15%左右用作聚烯烃改性剂来推算,估计目前世界 TPO 的产量应在 65 万 t 之上。预测 2006 年全球的 TPO 需要量可达 73 万 t。另据美国玛格利丝聚合物研究所预测,世界 2005 年 TPO 消费量为 40.5 万 t。2010 年可达 61 万 t,年均增长 10.1%。同期其他 TPE 为 165 万 t,年增长 7.4%。

对于 TPO 中发展最快的 TPV 市场也有报导,2005 年为 15.89 万 t,2010 年为 45.4 万 t。这种动态硫化型 TPV 在 TPO 中所占的比重将由目前的 40%上升到 2010 年的 75%,成为 TPO 的主导产品。作为 TPO 基料的 EPDM,目前世界已有 11 个国家生产,总产能达 120 万 t 以上,形成 10 大 EPDM 及 TPO 生产厂家(表 5 和表 6)。

世界 TPO 生产主要集中在 EPDM 生产厂家,而 EPDM 又大部分聚集在美国、欧盟、日本,特别是美国占有全球约一半的生产能力,欧盟占 24%,日本占 18%。10 大 EPDM 企业大部分均有 TPO 生产,并且单独列出商品牌号在市场上销售,有的直属总公司,有的成立子公司或与其它公司合作生产,成为合成橡胶厂又一个经济增长点。

表 5 世界 EPDM 主要生产国家 万 t

国家地区	年生产能力
美国	61.3
杜邦陶氏弹性体(包括 UCC 在内)	19
DSM 共聚物(荷)	8.1
埃克森美孚化学	8.9
埃克森美孚化学	5.5
朗盛(拜耳)(德)	9
开姆特拉(尤尼劳尔)化学	10.8
欧盟	29.5
法国埃克森美孚(美)(SOCABU)	8.5
意大利埃尼弹性体	8.5
荷兰 DSM	7.0
德国朗盛(拜耳)	5.5
日本	22
日本合成橡胶	7
三井化学	7.5
住友化学	3.5
DSM(荷)	4
韩国 锦湖石化	4
巴西 DSM 弹性体(荷)	3
中国 中石油吉林石化	2

表 6 世界 EPDM 及 TPO 10 大生产厂家(2004 年)

企业名称	EPDM 年生产能力 /万 t	EPDM 商品名	TPO 及 TPV 牌号
埃克森美孚化学(美)	22.9	Vistalon	Vistaflex
DSM(荷)	22.6	Kelton	Kelton
杜邦陶氏弹性体 (包括 UCC 公司(美)	19	Nordel TP NDR	Somel
朗盛(拜耳)(德)	14.5	BunaEPT	Leveflex
开姆特拉(尤尼劳尔)(美)	10.8	Royalene	TPR
埃尼弹性体(意)	8.8	Dutral	Uneprene
JSR(日本合成橡胶)(日)	7	JSR EP	Samolan
三井化学(日)	7.5	Mitsui EDT	Milastomer
锦湖化学(韩)	4	KEPR、KEP	—
住友化学(日)	3.5	ESprene	住友 TPE

为了适应全球市场发展的需要,日本住友、三井等还纷纷扩充设备能力,并准备和正在美国、欧州建设 TPO 工厂。

产量大的 TPO 生产厂家基本分属于几大 EPDM 企业。它们不仅是生产的主导者,同时也是开发的先行者,引领着世界 TPO 发展的潮流,如美国杜邦(后改为杜邦—陶氏弹性体,现又分开恢复原名)为 40 年前最早开发成功 TPO 的世界知名厂家,荷兰 DSM,美国埃克森美孚等也都是世界最大的 TPO 生产厂家之一。以 TPV 为例,前孟山都(现埃克森美孚化学)所属的先进弹性体系统公司(AES)为世界最大的 TPV 生产商,以 Santoprene 商品名占有全球市场 50% 的份额。DSM 以 Kelton 商品牌号畅销世界各地。美国热塑胶系统公司(TRS)也是极为有名的 TPV 生产厂家。近年,比利时索尔维工程聚合物公司又与 TRS 合作组成联盟,成为美、欧最大的 TPO 专门制造商和销售商,产能达到 11.8 万 t,占北美市场的 48%,其它为巴塞尔占 19%,埃克森美孚占 13%。

TPO 是利用机械共混的原理,使 EPDM 与 PP 嵌段接技而成的共聚物,目前已形成两大类型:一是以 EPDM/PP 按 20~30/80~70 比例组成的刚性大,类似塑料的单纯机械共混法的 TPO,主要用于汽车的保险杠,内装饰材料和家电配件。二是 EPDM/PP 以 70~80/30~20 配比构成的柔性大,近似橡胶的完全动态硫化型共混法的 TPV,主要用于汽车的密封条、垫板和机械配件。

TPO 和 TPV 同塑料和橡胶相比的竞争优势主要在于:前者具有优良的耐天候、耐臭氧老化和耐紫外线吸收性,并且耐高温和耐冲击,可用常规塑料设备加工成型,操作方便、生产成本低、涂料可回收利用等优点。而后的抗动态疲劳性能优异,耐天候、耐臭氧老化性好、耐磨性强、抗撕裂强度高,特别是比 TPS 的压缩变形及永久变形小,对比 EPDM 又有不需硫化、容易加工、生产成本较低等优点。

正因如此,TPO 和 TPV 现已成为 TPE 中增长最快的品种,年均增长率已达到 7%~10%,其中 TPV 高达 10%~15%。由于机械共混技术远比化学接技嵌段共聚来得快,设备共用性强,选料范围广,操作方法简单,生产成本低,加工效率很高,因而技术发展快。近年,针对 TPO 和 TPV 性能的不足,又出现了许多延伸改进的产品,种类

现已多达几十种,开始成为一个庞大的系列。

在 TPO 方面,自从 1970 年美国杜邦公司以机械共混方法研发出第一代 TPO 之后,1973 年美国尤尼劳尔公司针对其耐磨性、耐屈挠性和耐油性以及压缩变形大,伸缩性和拉伸性小等使用范围受到限制的问题,进一步开发出部分动态硫化交联共混的 TPO,称之为 TPR。由于这种 TPR 有少量交联结构存在,导致机械强度、抗压缩变形等性能进一步提高,使之更接近于橡胶,因而用途开始扩大。现在市售的 TPO 很多都已变成这种类型。1985 年,杜邦采用熔融共混的方法也制成了部分交联的 TPO,称为 MPR,而且原料也从 EPDM/PP 扩大到 EVA/PVDC。MPR 的性能已开始接近 CR 和 NBR,实际上也达到了 TPV 的水平。

在 TPV 方面,1981 年美国孟山都公司(现 AES)率先研制成功完全动态硫化型的聚烯烃弹性体 PP/EPDM-TPV,命名为 Santoprene,在市场上受到极大欢迎。在此之后几十年间,引发了世界动态硫化的研发热潮,竞相开发不需硫化的“硫化橡胶”,使共混技术不断推向新的阶段。近年来,人们将这种近似于橡胶的 TPV 又称之为热塑性硫化胶,简称 TVR。它之所以称为热塑性硫化胶,是因为在 PP 与 EPDM 混合的同时先对 EPDM 进行硫化,将微细的交联橡胶粒子均匀分散在 PP 之中,成为一种含塑料 PP 的 EPDM 硫化橡胶。TVR 具有同 EPDM 橡胶几乎一样的用途,却青出于蓝而胜于蓝。1985 年,孟山都又在此基础上采用增溶技术,一举成功开发出非极性树脂 PP 与极性橡胶 NBR 共混的 TVR,称为 PP/NBR-TPV,以 Geolast 的商品名在市场上热销。

而后,共混交联技术风靡全球,形成了一股长期共混热。到现在为止,市面上已经出现了几十种各式各样、各具特色的 TPV。如天然橡胶系列的 PP/NR-TPV、PE/NR-TPV;丁基橡胶系列的 PP/IIR-TPV、PP/CL-IIR-TPV;特种合成橡胶系列的 PP/ACM-TPV、PP/EVA-TPV、PP/CSM-TPV、PP/ECO-TPV,还有工程塑料系列的 PA/EPDM-TPV、PA/NBR-TPV、PA/ACM-TPV、PET/EPDM-TPV、PBT/EPDM-TPV、PBT/ACM-TPV 等。这些不同塑料与不同橡胶的组

合、交联,可以说各有千秋,五花八门,形成了五光十色,五彩缤纷的TPV世界。

最近几年,美国、欧盟、日本等针对TPV耐热性和耐压缩变形性差的问题,又开发了一系列高性能的TPV,称之为超级热塑性硬化胶,简称STPV,使现有TPV的性能又有了质的改进与提高。它们主要有Tekner Apex公司推出的以PP为基体,用一种氢化苯乙烯嵌段共聚物(TPS)替代EPDM制成的苯乙烯类热塑性硫化胶(STPV)。这种PP/TPS-TPV触感好,不仅耐热油性和耐溶剂性得到改善,抗拉强度也较一般TPV提高20%,高温压缩变形由20%~50%减少到只有5%。其商品名为Uinprene XL,硬度45~80,广泛用于汽车各种部件,如密封件,波纹管、插头以及绝缘产品。世界最大的SBR生产厂家Goodyear化学公司,以溶聚丁苯橡胶(S-SBR)与PP共混制成共混型热塑性硫化胶。这种PP/SSBR-TPV与STPV一样,其抗压缩变形和耐油性均有提高,湿摩擦系数也得到改善,商品名为serel,现以预交联和可交联两种母料形式在市场上出售。

Du Pont公司发布了工程热塑性硫化胶,简称ETPV,系一种改性乙烯-丙烯酸酯(AEM)共聚的TPV,在40~+160℃温度范围内可提供优异的耐油性,用于火花塞护套,燃油软管等。Zeon公司以尼龙6为基体,结合交联聚丙烯酸酯橡胶(ACM)而形成的ETPV(PA/ACM-TPV),显著提高了耐热性和耐油性,在150℃油中超过3000h,可用在管线、动态密封件、引擎盖保护罩等。道康宁公司的STPV由一个交联硅橡胶(Q)嵌入尼龙或热塑性聚氨酯(TPU)基体组成,称为TPSIV。美国还出现了EVA/ACM-TPV、PA/ACM-TPV、TPS/TPU-TPV。AES公司新近又开发出B100新系列TPV,可以直接与ABS、PC、ABS/PC、PMMA、PET等塑料连接而不需要粘接剂。现在各种TPV的消费量在全球已达30万t之多,增速超过15%,成为TPE大家族的佼佼者。

另外,与之类似的离子键型热塑性弹性体作为一种新的TPE,近年来也有了相当大的发展。它们在1949年Goodrich公司以Hycar命名的含丙烯酸的三元NBR,1960年和1970年Du Pont

公司以Surlyn为商品名的乙烯-甲基丙烯酸共聚体,以Nafin为商品名的全氟磺酸盐离聚体,以及旭硝子公司Flemion(全氟羧酸盐离聚体)Uniroyal公司Ionic弹性体(EPDM磺酸盐离聚体)的基础上,21世纪初,日本横滨橡胶公司又研制出离聚型的以3-胺基-1,2,4-三噻唑加成的马来酸酐橡胶。它们都是热可逆性的交联弹性体,呈现TPE的性状。

TPV的快速发展也引起了PP生产厂家的极大兴趣。除了德国拜耳(朗盛)最先发展的聚合型TPO之外,巴斯夫又研制出反应性TPO,简称RTPO。它是在PP聚合后期与乙烯共聚,在反应中混入交联的橡胶而形成反应性的RTPO。这种产品的生产成本低、性能优越,可替代TPO用于汽车及其它工器具方面。据预测,仅北美一地的年需要量即在10万t以上,年递增率估计可在15%以上,远高于普通TPO的增长速度。以塑料著名于世的台塑集团,现已在美国年产75万t PP的装置生产线上加产18万t RTPO,并将其列为抗冲击共聚PP,推向市场销售。

目前,欧盟、美国等皆已开始用反应器直接制备RTPO代替传统的共混型TPO。2003年消费量已达30万t,增长13%。预计未来几年,增速有可能上升到15%。由于是在聚合过程中直接制得,原料用PE代替EPDM,因而可使生产成本大大降低。埃克森美孚以茂金属催化剂开发的共聚TPO称为TPOs,系柔性的聚烯烃,非常适于制造薄膜,同时也可制造高硬的产品,现已列入Vistamax系列。杜邦陶氏开发了TPO的复合物,推广新一代复配技术,其TPO可承受较高温度和熔体强度,并具有良好的加工性能和使用性能。

另外,TPO通过加入纳米级无机或有机填料,还可制成纳米复合TPO材料,它可以产生许多令人意想不到的新功能。再有,利用电子束辐射技术制取TPO也变成研究的热点。

如上所述,广义上的TPO包括TPV、TVR、STPV、ETPV和RTPO已涵盖几乎所有的橡胶和大部分塑料领域,正成为改性、取代或代替同类材料的佳品,被视为性能各异、用途广泛、最有发展前途的环保节能型材料。目前已大量生产使用的TPO和TPV主要有PP/EPDM、PP/NBR、

PP/IIR 的共混物。产业化的为 PP/EPDM, 即通常所指的 TPO 和 TPV, 主要用途是代替 PVC、PP 和橡胶面对汽车、家电等方面的成型品, 从密封条、雨刷条、垫板、气囊涂层、零部件到内外装饰材料。TPO 主要用在汽车方面, 现代的汽车几乎已全部改用 TPO 作保险杠、密封条、衬垫板, 汽车正成为拉动 TPO 增长的主要因素。

2003 年 TPO 在汽车业应用的增长率达到 10%, 今后 5 年仍将继续保持两倍数的增长。目前汽车内外装饰材料对 TPO 的采用率已由 3 年前的 7% 扩大到 15%, 仅此一项, 全球 TPO 的消费量到 2006 年即可达 60 万 t 之多。预计未来几年, 世界全部 TPO 的发展将继续以 7.5% 的速度增长, 其中 TPV 的年增长率更高达 15% 以上, 在 TPO 中所占的比重也将由现在的 40% 增加到 2010 年的 75%。

美国是全球 TPO 消费最多、消费比例最大的国家, 2000 年达到 20 万 t, 占全部 TPE 的 38%。欧盟是又一个大的消费地区, 达到 13 万 t, 占 34%。日本的 TPO 消费滞后, 迄今只有 3 万 t, 占 29%, 为美、欧的 1/7 和 1/4。TPO 的年增长率美国为 10%, 欧盟为 5%, 日本为 4%。现在美国是全球 TPO 生厂消费最为集中地区, 用量占到世界的近 60%。

我国 TPO 的生产和使用均处于蓄势待发的起步阶段, 作为 TPO 主要原料的 EPDM 只有中石油吉林石化一家生产, 装置能力不过 2 万 t, 加工 TPO 的企业虽有 10 余家, 但绝大部分为千吨的小厂, 总生产能力发挥不到一半, 大部分依靠国外进口。另外, 还有近 10 家的大学和科研院所分别在合成和应用研究, 并有小的试验工厂。2004 年我国 EPDM 消费量已达到 8 万 t, 3/4 要从国外进口, 用作 TPO 的 EPDM 大约在 1.2 万 t 以上, 推算 TPO 产量为 3 万 t 上下, 进口 TPO 有 2 万 t (TPV 为 0.5 万 t)。TPO 在 TPE 中所占的比例仅为 9%, 每年增速在 15% ~ 20%, 预计 2006 年 TPO 需求量 8 万 t, 占 TPE 总量的 11%, 2010 年将达 10 ~ 12 万 t, 可提升到 15% ~ 18% 左右, 但仍远低于目前世界 TPO 占 TPE 31% 的全球平均水平。

2.3 TPU (聚氨酯类热塑性弹性体)

TPU 系由氨基硬链段与聚酯或聚醚软链段

相互交替聚合而成的一系列聚氨酯类热塑性弹性体。它们在聚氨酯橡胶中又称为热塑性聚氨酯橡胶 (TPU-PUR), 约占其产量的 20%。目前全球 TPU 的消费量在 20 万 t 上下, 其中美、欧约为 15 万 t, 日本 1.5 万 t, 中国 3.5 万 t。年增长率美、欧为 3% ~ 5%, 日本 1% ~ 2%, 亚洲达到 8% 左右, 全球增速为 6.3%。

世界生产 TPU 的企业主要有 20 余家, 大部分集中在聚氨酯 (PUR) 企业, 产量不甚固定, 上下波动较大。世界最知名的大生产企业及其商品牌号有: 美国陶氏化学的 Pellethane, 美孚的 Texin, 德国朗盛的 Desmopan, 英国达瓦赞 (亨斯迈) 的 Davathane, 日本聚氨酯的 Milactollan, 大日本油墨的 Pandex 等, 品牌已达百余种之多。

TPU 分为聚酯和聚醚两大类型, 所用单体非常繁杂。单体之一的异氰酸酯主要为 MDI (二苯甲烷二异氰酸酯), 常用的还有加氢 MDI、HDI (六亚甲二异氰酸酯)、CHDI (1, 4-环己二烷二异氰酸酯)、IPDI (异佛尔酮二异氰酸酯) 等。另一单体的长链多元醇为聚烷撑二醇, 特别是 PTMG 一类的聚醚, 以及聚烷撑己二酸酯, 聚己内酯, 聚碳酸酯等类的聚酯。通过上述单体的变换, 可以缩聚成硬度在 75 ~ 97A 和 50 ~ 80D 范围内的各种性能的 TPU 热塑性弹性体。因此, 人们常将 TPU 视为从通用型、跨越工程型的兼有多工艺加工和多样性用途的 TPE。

TPU 大约有 1/3 为注塑成型品, 一半为挤出品, 2% 为涂覆品, 其余 14% 为压延等其它加工品。从产品类型上可以分为管、带、布、板、鞋以及其它等 6 大类。

1. 胶管——高压管、消防管、农药管、喷涂管、油压气压刹车管、燃料管;
2. 胶带——输送带、同步带、V 带、O 型带、平带;
3. 胶布——防寒服、雨衣、软储罐、气垫、薄膜、气囊;
4. 胶板——橡胶筛网、键盘板、冲切板、装饰板材;
5. 胶鞋——运动鞋、旅游鞋、滑雪鞋、登山靴、鞋底;
6. 其他——密封制品: 密封条、皮碗、衬垫、O 型圈; 保护制品: 防尘罩、保护帽、紧缩盖、保险

杆;减震制品:减震隔音部件、仪表盘、方向盘;电气制品:电线、电缆;线绳制品:卷缩帘线、各种绳索;防滑剂、粘接剂、胶粘剂、密封剂、涂覆剂。

综上所述,TPU 已经进入家电、微机、汽车、机械、航空航天电子通讯、电线电缆、涂料、胶粘剂、密封剂,防滑剂以及医疗卫生等多个领域。目前生产有各种高性能的 TPU,如无可塑、低硬度、高流动、高收回,多色彩、高透明、高刚度、高冲击、高透湿、高导电的 TPU,还开发了磁带、安全玻璃等功能性 TPU。现在 TPU 已开始进入高新技术领域。

除了体育用品和日用品,最近 10 多年来,汽车工业对 TPU 发展的拉动作用明显增大,其增长率已达 10%以上。尽管像保险杆一类的汽车零部件绝大部分已被 TPO 挤占,但随着汽车的轻量化、高档化,TPU 也大部取代了原来的 PVC、TPVC 以及一部分橡胶制品和金属件。现代汽车上许多零部件都已实现了 TPU 化,如仪表盘、减震垫、皮碗、油封、轴瓦、轴套、气囊,还有汽车专用的胶管、胶带以及胶粘剂、密封剂等,种类已达数十种,遍及各个系统。利用 TPU 制成的汽车零部件具有耐疲劳、减震、刚性耐磨、尺寸稳定和抗冲击等特性,可以有效地减轻车身重量,提高汽车性能,延长使用寿命。

TPU 的高性能性、功能性和基础物性的优异性,日益受到高新技术领域的青睐,应用范围和使用数量不断扩大,如飞机薄壁油箱、航天服、射线防护衣、电子信息用电缆护套等,特别是在作为医疗卫生用的导管、薄膜、片材和异型材以及安全套

等方面,由于具有良好的生物相溶性,抗凝血,无毒性,已成为公认的主导材料,世界年用量已达 1.5 万 t,占 TPU 总量的 7.5%。

近年来,还出现了 TPU 与 TPS 等接技共混的所谓 TPU 合金,性能上更为靠近 TPV 和 TPR,并可同 PC、ABS 等工程塑料重叠注塑,用于手工和电动工具、运动器材和一些休闲产品的柔软触感部件。TPU 的最大问题是同 PVC、TPVC、TPS、TPO 相比,生产成本偏高,虽经多年努力但始终无法下降,因此,作为其取代材料常常受到一定限制。

我国虽是 PU(聚氨酯)消费大国,但 TPU 所占的比重甚小,生厂能力只有 1.8 万 t,占不到 2%,合成革、制鞋和汽车三大领域用的 TPU 一半以上要从国外进口。2005 年仅汽车一家即需 TPU 1 万 t 之多。国内生产厂家像天津塑料化工厂、山西化工研究所合成材料厂、扬州合成化工厂、沈阳聚氨酯厂等,虽厂子很多,但产量小、品种少,无法适应市场需要。现在,大型 PU 的主导企业烟台万华集团在宁波正在扩大建设 PU 第二生产基地,2006 年达到 1.6 万 t。吉林赛诺斯、昆山宇田、江苏卧斯及浙江、福建等有 0.3~0.7 万 t 产量。台湾省展宇、高鼎、三晃也在上海、江苏、广东各建 1.8 万 t、0.75 万 t 和 0.7 万 t 工厂。外资企业朗盛、BASF、亨斯迈等在上海、南京等地正建设世界级 PU 生厂工厂,其中也有 TPU。这些企业建成后,我国 TPU 的生产能力将成几倍增长,中国将成为世界 TPU 的又一生产消费大国。

(未完待续)

RCD-II 型

橡 胶 炭 黑 分 散 度 测 定 仪

北京万汇一方科技发展有限公司 橡胶技术部

电话:010-68049822 68040705

传真:010-68016773

E-mail: info@rubberinfo.com.cn