

我国聚异丁烯的生产及应用概况

韩秀山

(浙江三鼎科技有限公司, 浙江 绍兴 312071)

摘要: 介绍了我国聚异丁烯(PIB)的产能变化、供求状况及其在橡胶改性等领域的应用。目前我国 PIB 的年生产能力为 103 300 t, 其中低相对分子质量 PIB 供大于求, 中相对分子质量 PIB 供不应求, 高相对分子质量 PIB 还不能生产。提高中相对分子质量 PIB 产能将促进 PIB 产品的升级换代。PIB 可用于多种橡胶的改性。

关键词: 聚异丁烯; 橡胶改性; 生产能力

聚异丁烯(PIB)是一种无色、无味、无毒的粘稠或半固体状物质, 耐热、耐氧、耐臭氧、耐候、耐紫外线、耐酸和碱等化学品性能良好, 体积电阻率高, 膨胀率小, 不含电解质有害物质, 电绝缘性优良, 裂解无残炭, 广泛应用于电绝缘材料、润滑油添加剂、石油添加剂、腻子胶粘合剂、口香糖添加剂以及橡胶等高聚物改性等领域, 开发利用前景十分广阔。

PIB 一般分为低相对分子质量 PIB(相对分子质量 350~3 500)、中相对分子质量 PIB(相对分子质量 1 万~10 万)和高相对分子质量 PIB(相对分子质量 10 万~1 000 万)。相对分子质量在 3 万以下的 PIB 通常呈液态, 相对分子质量较高的则呈固态。

1 我国 PIB 生产概况

1.1 生产能力

前几年我国 PIB 生产装置发展很快, PIB 的年生产能力达到 77 300 t, 其中低相对分子质量 PIB 生产能力达 69 000 t, 占 89.3%; 中相对分子质量 PIB 生产能力 8 300 t, 占 10.7%; 高相对分子质量 PIB 国内还不能生产。自 2008 年 12 月山东鸿瑞石油化工公司 PIB 装置投产后, 我国 PIB 的年生产能力达到 103 300 t, 其中低相对分子质量 PIB 生产能力 89 000 t, 占 86.2%; 中相对分子质量 PIB 生产能力 14 300 t, 占 13.8%。

2008 年 PIB 的生产能力见表 1。

表 1 2008 年 PIB 的生产能力

生产企业	年生产能力/t	备 注
低相对分子质量 PIB		
锦州精联润滑油添加剂有限公司	30 000	混合 C ₄ 原料
吉林石化公司精细化学品厂	20 000	2 套高活性 PIB
兰州路博润兰炼添加剂有限公司	6 000	混合 C ₄ 原料, 计划扩建到年产 1.2 万 t
新疆新峰化工有限公司	3 000	混合 C ₄ 原料
天德化工控股有限公司潍坊滨海石油化工有限公司	10 000	纯异丁烯, 硼系, 高活性 PIB
山东鸿瑞石油化工公司	20 000	中、低相对分子质量 PIB 装置, 可兼产
小计	89 000	
中相对分子质量 PIB		
杭州顺达集团高分子材料有限公司	6 000	2 套
吉化集团公司精细化学品厂	2 000	硼系
南通市开泰高分子材料有限公司	300	本体聚合, 铝系
山东鸿瑞石油化工公司	6 000	中、低相对分子质量 PIB 装置, 可兼产
小计	14 300	
总计	103 300	

1.2 供求状况

1.2.1 低相对分子质量 PIB 供大于求

低相对分子质量 PIB 是一种化学性能稳定的非挥发性液体,在高温挥发或热分解后不会形成残留物,耐氧化,不透水蒸气及其他气体,具有憎水性。低相对分子质量 PIB 按 α -末端双键含量还可分为高活性 PIB 和低活性 PIB 两种。高活性 PIB 的主要用途是生产 PIB 无灰分散剂(内燃机润滑油添加剂),调配二冲程油等;低活性 PIB 的主要用途是生产粘合剂、密封剂和电绝缘材料等。

2008 年 12 月前,低相对分子质量 PIB 年生产能力 69 000 t,其中低活性 PIB 年生产能力 39 000 t,占 56.5%,高活性 PIB 年生产能力 30 000 t,占 43.5%。山东鸿瑞石油化工有限公司装置投产后低相对分子质量 PIB 年生产能力达 89 000 t,其中低活性 PIB 生产能力达 39 000 t,占 43.8%,高活性 PIB 生产能力达 50 000 t,占 56.2%。

国内市场低相对分子质量 PIB 的年需求量以 10%的速度递增,但国内低相对分子质量 PIB 扩建、新建、拟建项目迅速增加,2008 年低相对分子质量 PIB 仍呈供大于求的态势。

杭州顺达集团高分子材料有限公司将年产 3 000 t 低相对分子质量 PIB 装置改为生产中相对分子质量 PIB 装置,但在潍坊滨海石油化工有限公司年产 1 万 t 低相对分子质量高活性 PIB 和山东鸿瑞石油化工有限公司年产 2 万 t 低相对分子质量高活性 PIB 投放市场的压力下,低相对分子质量 PIB 市场竞争的局面仍在加剧。世界上除巴斯夫公司和 BP 公司外,仅有我国掌握高活性 PIB 生产工艺,国内产品将大大抑制巴斯夫公司和 BP 公司高活性 PIB 的进口。

高活性 PIB 符合环保的要求,属于绿色化工产品的范畴,需求仍将增长。

低活性 PIB 的竞争加剧,日本日石、韩国大林的低活性 PIB 产品在我国很有竞争力。

1.2.2 中相对分子质量 PIB 仍供不应求

中相对分子质量 PIB 无色、无味、无毒,具有优异的耐酸、耐碱、耐盐、耐水、耐臭氧和耐老化性能以及优异的气密性和电绝缘性能,同时与沥青、

蜡、聚乙烯等有良好的相容性,因此在胶粘剂、密封剂、中空玻璃砖用密封材料、抗震材料、压敏胶、润滑油粘度指数改性剂、润滑脂增粘剂、填隙材料和口香糖胶基方面得到较为广泛应用,特别是在中空玻璃专用密封材料、抗震材料、润滑油粘度指数改性剂和口香糖胶基方面得到重点应用。

虽然国内最早生产 PIB 的兰州炼油化工总厂添加剂厂、大庆石化总厂化纤厂等企业的中相对分子质量 PIB 装置已停产或拆除,但中相对分子质量 PIB 的生产能力仍发展迅速。

2008 年年初中相对分子质量 PIB 年生产能力为 8 300 t,其中铝系中相对分子质量 PIB 年生产能力 6 300 t,占 75.9%,硼系中相对分子质量 PIB 年生产能力 2 000 t,占 24.1%。山东鸿瑞石油化工有限公司装置投产后中相对分子质量 PIB 年生产能力达到 14 300 t,其中铝系中相对分子质量 PIB 年生产能力 6 300 t,占 44.1%,硼系中相对分子质量 PIB 年生产能力 8 000 t,占 55.9%。

其中装置变化情况:兰州炼油化工总厂添加剂厂 T603 装置已停产;吉林石化公司精细化学品厂年产 500 t 的中试生产装置因设备老化已停产拆除;大庆石化总厂化纤厂年产 3 000 t 中相对分子质量 PIB 装置已停产,装置已拆除;吉林石化公司精细化学品厂将原年产 4 500 t 低相对分子质量 PIB 装置改建为年产 2 000 t 中相对分子质量 PIB 装置,采用三氟化硼催化剂,于 2008 年 2 月份投产;杭州顺达集团高分子材料有限公司将年产 3 000 t 低相对分子质量 PIB 装置改为生产中相对分子质量 PIB 装置,使得中相对分子质量 PIB 年总产能将达到 6 000 t;南通开泰高分子材料有限公司建有一套年产 300 t 中相对分子质量 PIB 中试装置,工艺为本体聚合;山东鸿瑞石油化工有限公司年产 6 000 t 中相对分子质量 PIB 装置于 2008 年 12 月投产。

目前中相对分子质量 PIB 供不应求,吉林石化公司和山东鸿瑞石油化工有限公司中相对分子质量 PIB 投产后,因其是硼系产品,和其它国产产品无大的冲突,可替代一些硼系进口产品,从而逐步减少对进口产品的依赖程度。总之,中相对分子质量 PIB 仍将供不应求。

铝系中相对分子质量 PIB 产品的用途仍集

中在中空玻璃专用密封材料等方面。硼系中相对分子质量 PIB 产品的用途将集中在口香糖胶基和食品工业。三氟化硼催化体系中相对分子质量 PIB 的开发和产业化必将进一步提高我国 PIB 产品质量的提升, 扩大应用领域和增强国际市场竞争力。

总之, 2008 年我国 PIB 的应用发生了分化, 低相对分子质量 PIB 供过于求, 中相对分子质量 PIB 仍然供不应求, 但总的发展趋势是 PIB 年需求量保持 10% 以上的增长速度。

1.2.3 PIB 发展方向

低相对分子质量 PIB 产能增加的品种是高活性 PIB。世界上除巴斯夫公司和 BP 公司外, 仅有我国掌握高活性 PIB 生产工艺, 我国产品大大抑制了巴斯夫公司和 BP 公司的高活性 PIB 的进口。

中相对分子质量 PIB 发展的特点有 3 个。

1 追求硼系工艺。采用三氟化硼催化体系制备的中相对分子质量 PIB 不仅外观清澈透明, 而且产品纯度高, 采用合理的工艺可以使其质量达到医用级和食品级。目前国内部分厂家采用三氟化铝催化剂体系生产, 由于催化体系和工艺技术所限, 产品纯度低, 相对分子质量分布宽, 外观差, 质量达不到医用级和食品级, 使应用范围和数量受到了较大影响。

目前国内使用的中相对分子质量 PIB 主要是巴斯夫公司、日本 ENEOS 公司的产品。三氟化硼催化体系中相对分子质量 PIB 的开发和产业化必将进一步促进我国 PIB 产品质量的提升, 扩大应用领域和增强国际市场竞争力。这种高品质的中相对分子质量 PIB 将会长期供不应求。

2 追求纯异丁烯单体。纯异丁烯单体纯度高、杂质少、无气味; 加工工艺独特, 卤素含量低, 环保。混合碳四为原料难以控制粘度、闪点等指标, 使用混合碳四资源的企业越来越少, 如大庆石化总厂化纤厂、兰州炼油化工总厂添加剂厂已停产。

3 追求相对分子质量窄分布。产品相对分子质量分布窄, 粘度易控制, 质量稳定, 耐候性好。

追求硼系工艺、纯异丁烯单体、相对分子质量窄分布, 就需开发纯异丁烯单体硼系产品。纯异丁烯硼系中相对分子质量 PIB 的开发和产业化

必将进一步促进国内 PIB 产品的更新换代, 提高产品竞争力。中相对分子质量 PIB 产能增加会促进国内产品更新换代, 使产品更加符合市场需求, 使中相对分子质量 PIB 市场得到健康发展, 市场前景更加广阔。

2 PIB 的部分应用

PIB 产品标注的相对分子质量, 国内厂家大多指的是粘均相对分子质量, 国外公司大多指的是数均相对分子质量。同一产品的粘均相对分子质量数值比数均相对分子质量大。一般来说, 国产 PIB 相对分子质量分布宽, 进口 PIB 相对分子质量分布窄。相对分子质量分布宽的 PIB 适用于粘合剂, 其初始粘合强度高。

有两种聚丁烯产品通常不称为 PIB。一种是丁基橡胶, 它是异丁烯和 1%~3% 的异戊二烯的共聚物, 在胶粘剂、密封剂等方面的应用中丁基橡胶与 PIB 属竞争关系。另外一种聚丁烯-1, 低相对分子质量的聚丁烯-1 与 PIB 的性能很相近, 但中高相对分子质量的聚丁烯-1 与 PIB 的性能明显不同。

催化剂以及异丁烯的纯度都决定着 PIB 的性能和类型。由于原料来源和生产工艺的差异, 各厂商产品具有不同的粘度等级、闪点和相对分子质量, 而不同粘度等级范围的产品用途也不相同, 因此不同厂家的 PIB 不能直接互换使用。目前国内市场上进口 PIB 产品和国产 PIB 产品互相竞争, 由于原料不同, 使用进口 PIB 和国产 PIB 时的配方应有所变化。

2.1 胶粘剂和密封材料

PIB 的一个重要用途是用于胶粘剂和密封剂中, 其用量约占全球 PIB 总消费量的 13%~15%。PIB 尤其适用于在潮湿和不溶于水的环境中使用的产品。通常低相对分子质量 PIB 用作增粘剂或增塑剂, 中高相对分子质量 PIB 则用来调节内聚力、弹性、延伸性和气密性。PIB 在压敏胶粘剂(PSA)、热熔胶粘剂(HMA)和热熔压敏胶粘剂(HMPA)中展现出持久的粘性, 能与胶粘剂中的树脂、弹性体和溶剂相溶, 颜色和化学稳定性好。PIB 基胶粘剂的耐老化性能比橡胶基胶粘剂好, 粘性持久, 可用于其他高聚物基胶粘剂无法

粘附的表面。

在密封剂中添加 PIB 可增强用来产生内聚力和类橡胶性能的弹性体的塑性。PIB 作为主要的载色剂能使填料湿润凝固。PIB 能提高密封剂粘合性和耐候性,改善抗水性和抗氧化性。PIB 因为具有优异的阻隔性能和低温弹性而被用作窗用密封剂的聚合物原料。

国内中相对分子质量 PIB 的消耗量大增主要源于中空玻璃专用密封材料的发展。中空玻璃是一种用途广泛的节能材料。近年来,中空玻璃行业得到了快速发展。用于中空玻璃密封材料的中相对分子质量 PIB 的相对分子质量为 4 万~8.5 万,要求相对分子质量分布窄,粘度易控制;产品稳定、耐候性好;纯度高、杂质少、无气味;加工工艺独特、卤素含量低、环保。目前市场上中空玻璃的密封结构主要为单道密封和双道密封结构。无论哪种结构,中相对分子质量 PIB 因其可靠的耐水气性能和优异的密封性能都扮演着重要的角色。PIB 与炭黑、抗氧化剂以及紫外线吸收剂用于中空玻璃密封胶可以增加产品的柔韧性和渗透性。由于国家对环保问题非常重视,中相对分子质量 PIB 的用量将会逐步增加。

含有 PIB 的胶粘带可防止地下或水下环境对管道的腐蚀。含有矿物油、石蜡、热塑性弹性体和低密度聚乙烯的 PIB 基混合物可提高电缆的抗压击穿、防潮和自愈合性能。

2.2 改性橡胶等高聚物

PIB 可以任意比例与其它橡胶共混。共混时,以相对分子质量为 15 万~20 万的产品最为适宜。一般来说,含有高比例 PIB 的共混胶比纯橡胶可填充更多的填料。PIB 可以与橡胶共硫化。

PIB 可用于橡胶改性。PIB 可以和多种高相对分子质量的物质混合在一起,例如与天然橡胶以及丁基橡胶、丁苯橡胶等合成橡胶混合后,具有很好的防水性能。

PIB 可作为增塑增容剂用于天然橡胶、丁基橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶和丁苯橡胶等多种弹性体中。PIB 可增强丁基橡胶或三元乙丙橡胶改性丁基橡胶材质的屋顶和管道包覆材料的塑性。含有热塑性嵌段共聚物的沥青质覆顶材料

和胶粘剂也用 PIB 改善塑性、低温弹性和粘附性。

PIB 可用作聚烯烃类橡胶加工用油,其低挥发性、不迁移性尤为突出,如用于乙丙橡胶、丁基橡胶、SBS、SEBS 等。

绝缘的 PIB 在电学领域的应用非常广泛。PIB 的化学结构、低氯含量和高纯度有效地阻止了其在电应力下的氧化和气体析出。PIB 可用于电线电缆行业,在绝缘电缆中用做浸渍剂以阻止湿气进入,同时赋予电缆良好的电化特性。在特殊的通信电缆中,以 PIB 为主的共混胶可用于电话线的纵向密封,它提供了极佳的抗氧化性、耐老化性及在宽温度范围内极好的性能表现。PIB 在防止水渗透及沿电线长度方向保持信号方面起到重要作用。

PIB 广泛用作绝缘密封材料,如 20%~60% 的 PIB、10%~40% 的聚乙烯、25%~50% 的工业炭黑、0~5% 微晶石蜡的复合材料可用作高压高频脉冲电缆的绝缘材料。丁基橡胶 14 份、PIB(粘均相对分子质量为 1 万)23 份、PIB(粘均相对分子质量为 5 万)8 份、工业炭黑 4 份、高岭土 44 份、白炭黑 6 份组成的混合物可用于电缆接头密封。

将高相对分子质量 PIB 30~150 份、炭黑 10~90 份、TiO₂ 100~650 份、丁基橡胶 100 份及一定量的硫化剂混合并辊压成片,加热硫化,然后切割成带,可制成用于张弛电路范畴电缆的自粘带。

将 EPDM 100 份、高相对分子质量 PIB 10~100 份、炭黑 10~90 份、钛化合物 100~650 份和醌类交联剂混合并辊压成片,加热,切断成带,可制成用于张弛电路范畴的高压电缆的终端的自粘带。

将丁基橡胶 5~35 份、甲基苯基硅氧烷 1~7 份、低相对分子质量 PIB 4~25 份、高相对分子质量 PIB 0.5~5 份、添加剂 2~15 份、增塑剂 0.5~4 份及溶剂相混合制成的胶粘带,具有较高的粘接力与内聚力。

由相对分子质量为 0.8 万的 PIB、丁基橡胶和石蜡油的均相共混物,添加氧化锌、碳酸钙、硅油、双官能团硅氧烷等制成的密封剂,相对密度为 1.5,贮存 6 个月后邵尔 A 型硬度为 23 度。该密

封剂可用于航空燃料桶盖的密封层。

相对分子质量为 1 万 ~ 1.5 万的 PIB 21 份、丁基橡胶 9 份、粘土 24 份、碳酸钙 30 份及增塑剂 DOP 14 份混合压制的密封胶带, 手感不发粘, 有良好的加工性能和填充性能, 在 50 °C 保持 24 h, 密封层不外流, 压缩永久变形为 12% ~ 58%, 该密封胶带可用于耐腐蚀导管的密封。

用 0.2 ~ 0.3 份 (体积份) 高相对分子质量 PIB 改性乙丙共聚物, 可延长胶料在低温 (-90 ~ +90 °C) 下的暴露时间, 该胶料具有较高的拉伸强度及耐化学腐蚀性, 在农业及包装领域推荐用作柔韧性衬里 (高弹性耐寒膜)。

PIB 可以改性聚氨酯。用端羟基 PIB 与甲苯二异氰酸酯的预聚物合成含有 PIB 柔软链段的

聚氨酯橡胶, 可改进聚氨酯的抗气体渗透性、吸水性、水解稳定性及耐老化性能。

PIB/乙丙橡胶共混胶经辐照后, 共混胶中的 PIB 发生交联, 而且交联是在一定辐射剂量和组成比范围内发生的。当 PIB 含量为 70% 时交联度最高。而 PIB/丁基橡胶、PIB/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等共混胶经辐照后, 共混胶中的 PIB 仍然发生裂解。

PIB/聚乙烯/丁基橡胶共混胶粘合性好, 且允许填充大量填料; 其中丁基橡胶的交联又可改善胶料的初始强度, 这种特性的共混胶尤其适于制作交联聚乙烯电缆接头附件的自粘性胶带, 其密封性好, 可耐高电压, 故在电缆、防腐管道等方面被大量使用。

固特异公布 2008 年财务报告

固特异轮胎橡胶公司近日公布其 2008 年第四季度和 2008 年全年业绩以及 2009 年应对全球经济不景气的措施。固特异公司 2008 年第四季度销售额为 41 亿美元, 而 2007 年同期销售额却高达 52 亿美元, 这主要受全球轮胎需求量急剧下降的影响。固特异公司 2008 年全年的销售额为 195 亿美元, 与 2007 年的 196 亿美元相比, 下降幅度极小。

固特异公司计划 2009 年在全球市场投放超过 50 种新产品, 包括最近在北美市场投放的新型高效低滚动阻力轮胎 (Assurance Fuel Max 轮胎) 及配套用于雪佛兰 Volt 电动车的新型高效低滚动阻力轮胎产品。据称, 采用特殊节能胎面材料的电动车高效低滚动阻力轮胎可以有效地降低能耗, 其滚动阻力性能达到最高标准, 从而极大地提升了雪佛兰 Volt 电动车的节能性, 延长了轮胎行驶里程。

固特异还表示, 为应对金融危机的影响, 2009 年公司除采取裁员、降低薪水、对部分支出设置限额等措施外, 还会制定旨在降低原材料成本的采购战略, 并寻求增大 2009 年现金流的途径, 同时计划在未来两年内将其全球轮胎产能削减 1 500 万 ~ 2 500 万条。公司希望通过这些削减资本支

出、降低库存水平、出售非核心资产等措施的全面实施, 以有助于 2009 年实现削减 7 亿美元成本的目标。

苏 博

Tirex 公司推广绿色轮胎回收技术

Tirex 公司是绿色轮胎回收专利技术——TCS 系统的所有者, 该公司最近宣布将使其新技术实现商业化。该公司表示, 在对绿色技术需求日益增长和减少碳排放呼声高涨的背景下, TCS 系统可有效地对堆放或作为燃料焚烧的废旧轮胎进行回收处理, 将其加工成价值更高而又不会对环境有负面影响的胶粉。2009 年 3 月, Tirex 公司与其特许制造伙伴意大利 Torino Simpro 公司与北美洲地区有名的废物回收发展商探索在美国、欧洲和中东安装 TCS 系统的可能性。

清 风

米其林不需要法国政府注资

法国政府为了支持国内制造业抗御这场全球性经济衰退, 决定为汽车产业注资 50 亿 ~ 60 亿欧元。然而, 米其林集团表示不需要政府提供任何资助。法国政府向汽车产业注资的条件是汽车制造商必须保障雇员的工作岗位。法国汽车业的从业人员约占劳动力总量的 10%。

郭 奕