

我国共混型热塑性硫化橡胶 市场需求及投资建议

冯予星

(北京化工大学 57 号信箱 北京 100029)

1 总论

1.1 热塑性弹性体的分类

热塑性弹性体(TPE)是指在高温下能塑化成型,而在常温下又能显示橡胶弹性的一类新型材料。这类材料兼有热塑性塑料的加工成型特征和硫化橡胶的弹性性能。TPE 是一大类材料,经过多年的发展它已有若干品种。若按交联性质分,主要可分为物理交联型和化学交联型两大类;若按高分子的结构特征分,主要可分为嵌段聚合物和接枝聚合物两大类;但在商业流通中习惯按其制备生产方法不同而划分成化学合成法和橡/塑机械共混法两大类(见表 1)。

1.2 TPE 的特点

TPE 与传统硫化橡胶相比,有如下特点:

碳酸钙是橡胶非功能型填充剂,用硬脂酸及其盐类对纳米碳酸钙进行表面改性处理,能改善其在橡胶中的分散性,增加橡胶和钙粒子表面的湿润度,进而大幅度提高其对橡胶的补强性能。这类经表面改性处理的纳米碳酸钙,日本称之为“白艳华”,其补强性能可与白炭黑媲美。

用硬脂酸改性纳米氧化锌,可以使橡胶制品耐磨性提高 10%~15%,提高橡胶与骨架材料的粘合力约 20%。

3 结语

纳米技术是当今世界三大高新技术之一,它的发展对全球未来经济和社会的发展有重要影响。

1. TPE 有类似于硫化橡胶的物理机械性能,如较高的弹性,类似于硫化橡胶的强力、形变特性等等。在性能满足使用要求的情况下,TPE 可以代替一般硫化橡胶。此外,TPE 还能提供传统橡胶所不能提供的性能,填补硬的硫化橡胶与高抗冲塑料之间的过渡区。

2. TPE 代替常规橡胶用于热塑性塑料的改性有一系列的优点:首先,绝大多数常规橡胶是块状的,与塑料混合时需破碎,既耗时又耗能;而 TPE 是粒料,很容易与塑料混合,混合均匀度高,加工成本低。其次,常规橡胶对热塑性塑料进行改性时,只能以未硫化状态使用,未硫化橡胶很软,强度低,导致共混物强度、刚性、耐温性下降幅度较大。而 TPE 的强度要比未硫化胶的强度高的多,其与热塑性塑料共混,共混

橡胶行业使用纳米炭黑和白炭黑已有很久历史。近十年来纳米氧化锌、纳米碳酸钙和其他纳米非矿材料的出现和应用为橡胶工业的发展提供了新的亮点。

纳米材料应用中的一个突出难点在于目前的工艺技术无法打开其团聚结构。这一难点影响纳米材料独特性能的发挥并制约着它的扩大应用。突破这一难点尚需时日。

当前我们可以通过对纳米材料进行表面化学改性,以改善其在橡胶中的分散性和湿润程度,部分发挥纳米材料的独特功能。一旦实现纳米形态分散技术取得突破,纳米技术将为橡胶行业打开一个新的天地,对全行业的技术改造、产品创新、结构调整将起到不可估量的作用,为行业发展注入前所未有的活力。

物的强度、刚性、耐温性下降幅度较小。

3. TPE 具有类似于热塑性塑料的加工特性,因而不需使用传统硫化橡胶加工的复杂硫化设备,制品可直接采用热塑性塑料常用的挤出、注射、吹塑等成型工艺而制得,因而设备投资少、工艺操作简便,有利于实现生产的连续化与自动化。此外这种热塑成型工艺比传统橡胶制品的挤出、模压或传递模压等成型硫化工艺周期短、速度快,因而生产效率高。

4. TPE 可像热塑性塑料一样,其制品在成型加工过程中,边角余料和废次品可重复加工利用,原材料不会浪费,可降低原材料消耗,减少环境污染,环保意义重大。

5. 除了 SBS、聚烯烃嵌段共聚物及少数共混型 TPE 价格较低外,大多数 TPE 价格较高。

但由于它具有加工优势,因此最终制品的总成本反倒更低。

6. TPE 一般都存在着诸如热稳定性差、耐溶剂性差、刚性过强、压缩永久变形大等缺点。提高 TPE 的耐温、耐化学品、耐油性能则是 TPE 的发展趋势。

当今世界节能、合理开发与利用资源已成为亟待解决的重大课题。这种具有省资源、能源、劳力、生产效率高等特点的 TPE 材料,就更具吸引力。因此各国对于 TPE 的开发予以高度重视。使之得以 2~3 倍于橡胶工业发展的速度增长。2000 年,世界上 TPE 的年消耗量从 1990 年的 63 万 t 增加到 110 万 t(见表 2),可以看出这是一个巨大的商机。

表 1 TPE 的分类

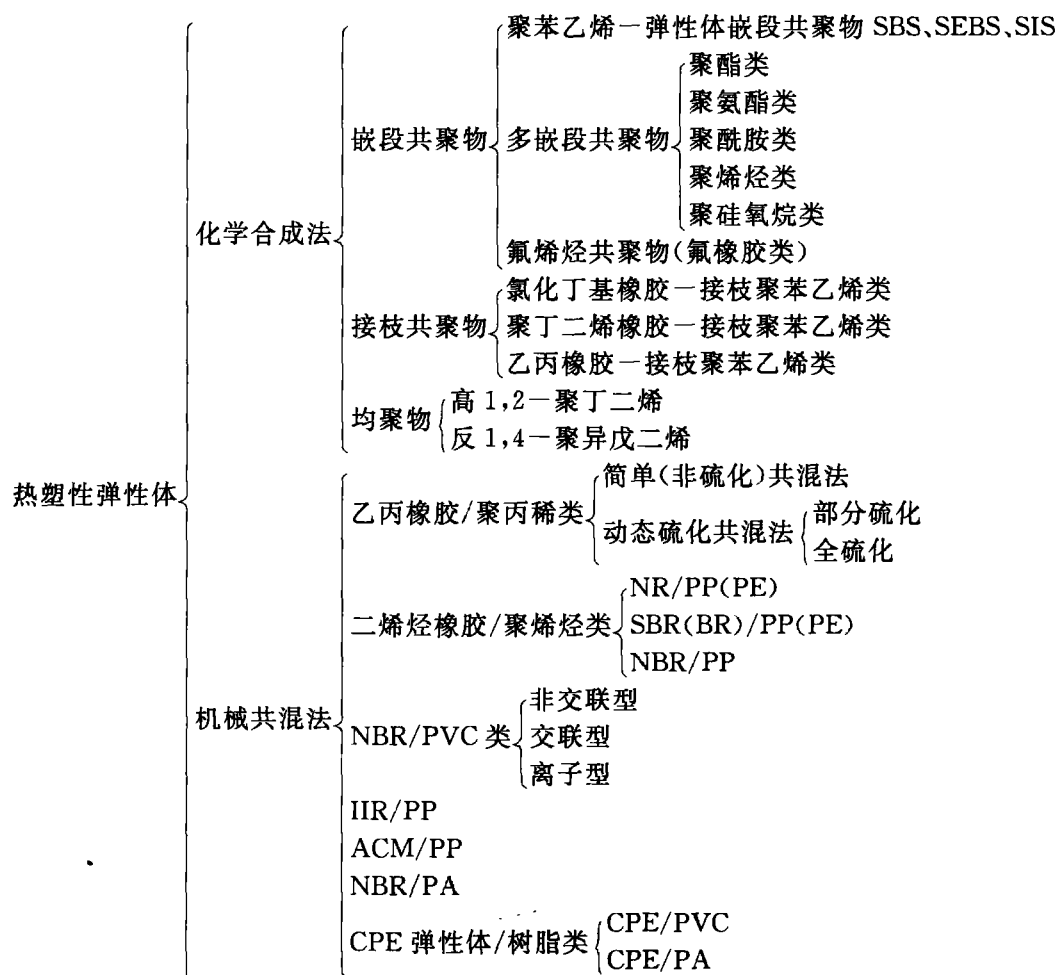


表 2 全世界 TPE 的消耗量 kt

TPE	1990 年	1995 年	2000 年
苯乙烯类嵌段共聚物	281	362	446
聚氨酯或聚醚酯嵌段共聚物	110	151	200
聚烯烃共混物和热塑性硫化胶	176	257	353
其他	54	74	86
合计	621	844	1085

1.3 共混型 TPE 的发展

共混型 TPE 是通过用商品橡胶和塑料采用机械共混的方法制成的。和化学合成法相比,共混型 TPE 除了具有 TPE 的基本特征外,还具有制备工艺简单、设备投资少、成本低、性能可调性广等优点。因此,对它的研究和开发应用倍受重视,是今后 TPE 发展的重点。

共混型 TPE 的发展,在共混技术上经历了从简单的机械共混,到部分动态硫化共混,再发展到全动态硫化共混三个阶段:第一阶段,20 世纪 70 年代初,美国 Du Pont 及 Goodrich 公司用在聚丙烯(PP)中掺入非硫化的乙丙橡胶的简单机械共混法制备热塑性弹性体,亦称热塑性聚烯烃(TPO)。这种材料主要用来制造汽车的保险杠,其特点是比重小、抗冲击强度,特别是低温脆性较好。为了使共混物具有足够的成型流动性,通常乙丙橡胶含量在 50 份以下。对于要求以橡胶特性为主的这类“TPO”,则不仅要求乙丙橡胶要有足够的份额,而且应具有较高的生胶强度。因此,通常使用有较长聚乙炔链段或高分子量的特殊乙丙橡胶。尽管如此,由于在共混物中乙丙橡胶是未硫化的,所以当其含量较高时,共混物的流动性大大下降,难以制得柔软品级的材料,且强度及耐介质等性能亦有很大局限性。

第二阶段是由部分动态硫化的乙丙橡胶与 PP 共混而制造的 TPE。所谓动态硫化(Dynamic Vulcanization)是指橡胶在与树脂共混时,借助交联剂和强烈的机械剪切应力作用进行硫化反应的过程。自 1973 年有了部分硫化三元乙丙橡胶(EPDM)与 PP 共混制备 TPE 的专利后不久,美国 Uniroyal 公司建成了商品名为“TPR”系列的生产装置。这类 TPE 由于橡胶组分经部分动态硫化后,有少量交联结构存在,

使其强度、压缩永久变形、耐热、耐溶剂等性能较第一阶段的“TPO”有很大提高,而且不需再用特殊乙丙橡胶作原料就可制备橡胶组分大于 50% 的柔软品级材料。但由于此类 TPE 相态的特点,当橡胶含量大于 50% 时,在共混物中橡胶成为基体(Matrix)构成连续相,聚烯烃形成分散相。这样就会随共混物中橡胶组分含量的增加而大大降低热塑流动性,使注塑产品有明显的流痕,而且材料硬度偏高。

第三阶段为动态硫化 TPE。20 世纪 70 年代末,美国 Coran 等人提出用动态硫化法来制备完全硫化了的 EPDM 与 PP 的共混物。用这种方法制得的 TPE 又称作热塑性硫化胶,即 TPV(Thermoplastic Vulcanizate)。在相态上它是完全交联了的 EPDM 颗粒分散在 PP 基质中。这是一种在组成、结构与前两种方法迥然不同的体系。在 TPV 中由于橡胶组分已被充分交联,所以材料的强度、弹性、耐热性及抗压缩永久变形性,较前两种方法有很大提高,同时,耐疲劳、耐化学品以及加工稳定性有明显改善,而且橡塑共混比可在较大范围内变更,使材料在性能上有更大调节余地。这种动态硫化的共混技术是共混型 TPE 生产技术的突破。令人感兴趣的是此法不仅适用于组成为 EPDM/PP 的 TPV,还适用于不少其它橡塑共混体系。Coran 等人曾用 9 种树脂和 11 种橡胶共混体系进行了广泛研究。其中,不乏具有发展前景的品种,如 1985 年 Monsanto 公司以丁腈橡胶(NBR)和 PP 为主原料,通过增容共混得商品名为“Geolast”的热塑丁腈橡胶供应市场。完全可以推断,通过这种技术原理,今后将会不断有新的 TPV 品种出现。

目前,简单共混、部分硫化和动态硫化的共混型 TPE 均在大量应用。简单共混法、部分硫化法 TPE 价格较便宜,用量很大,占共混型 TPE 总用量的 80%~85% 左右。但因其技术含量较低,设备要求也不是很高,能生产的厂家很多,竞争非常激烈,产品的附加值不高。TPV 所用加工设备精密度要求高,技术难度大,产品价格高、附加值高,用量较小,目前用量只占共混型 TPE 总用量的 15%~20% 左右。但因其诸多的性能优势,TPV 是所有 TPE 中

增长最快的一族,年增长率在 10% 以上。本文重点讨论 TPV。

2 TPV 的主要品种和生产经销商及应用

2.1 EPDM/PP 型 TPV

这是由美国 Monsanto 公司(现为 AES 公司)最早开发、技术最成熟的一个品种。这类 TPV 的硬度范围在 35A~50D,密度小(比一

般橡胶低 20%~30%)、耐臭氧、耐热、耐候性等优异;在 125℃ 热老化 30 天后,仍可保持 80% 的强度及弹性;耐油及耐化学品性与 CR 相当;还具有优异的绝缘性及良好的耐寒性,工作温度范围在 -50℃ 到 +125℃。这类 TPV 具有优良的成型加工性能,易于注射及挤出成型,并且易于着色,制品尺寸稳定性好。其力学性能见表 3。

表 3 EPDM/PP 型 TPV 力学性能

生产商 或 经销商	硬度	密度/ (g·m ⁻³)	100% 定伸/ MPa	拉伸 强度/ MPa	断裂 伸长率/ %	撕裂 强度/ (kN·m ⁻¹)	压缩永 久变形 (22/100℃)/ %	压缩永 久变形 (22h/70℃)/ %	脆化 温度/ ℃	耐油性能 (IRM903 油 125℃/70h)/ %
南帝	55A	0.96	1.5	4.8	390	19	27		<-60	80
AES	55A	0.97	1.7	4.1	330	200	28		<-60	84
TRS	55A	0.97	2.2	6.5	427	31		27	<-60	110
DSM	55A	0.96	1.6	5.0	550	24		40	-65	
南帝	64A	0.96	2.3	6.3	410	30	30		<-60	79
AES	64A	0.97	2.8	5.9	390	28	31		<-60	78
TRS	64A	0.97	3.6	10	631	47		35	<-60	90
DSM	64A	0.95	2.1	6.3	630	35		42	-63	
南帝	73A	0.96	2.9	7.6	480	35	37		<-60	77
AES	73A	0.97	3.5	6.6	380	37	35		<-60	67
TRS	73A	0.97	3.1	8.7	611	41		32	<-60	100
DSM	73A	0.95	3.0	7.4	550	34		46	-65	
南帝	80A	0.95	3.9	9.8	500	46	40		<-60	65
AES	80A	0.96	5.1	9.8	430	48	43		<-60	54
TRS	80A	0.97	4.7	12.7	649	57		41	<-60	90
DSM	80A	0.95	4.5	8.9	610	45		50	-63	

EPDM/PP 型 TPV 是世界及我国销量最大的品种,国内 2001 需求量为 3000t 左右。美国 AES 公司、TRS 公司、荷兰 DSM 公司及台湾南帝公司的相关产品在国内均有代理。广州汇邦聚合物公司因代理 AES 公司的产品较早,并且在全国有多家分销商,其销量占 EPDM/PP 型 TPV 总销量的一半左右,约为 1500t/a,销售价格也是国内最高的,售价为 40000~44000 元/t,部分硫化的产品售价在 37000~40000 元/t。DSM 公司、TRS 公司、台湾南帝公司的产品进入中国市场较晚,目前销量的总和不到 1000t/a。其中,DSM 公司、TRS 公司产品的售价比 AES 公司的同类产品低 1000 元/t;台湾南帝公司产品的售价比 AES 公司的同类

产品低 10% 左右。

目前国内约有 8~10 家生产厂,每个生产厂家的生产能力约为 1000t/a,总生产能力约为 1 万 t/a,销量总和约为 500~600t/a,销售价格为 25000~35000 元/t,无论是销售价格还是销售量都远低于国外同类产品。这主要是因为:一是我国 TPV 生产厂都是近几年才建立起来的,知名度都较小,很多产品都处于客户试用阶段;二是因 TPV 生产设备、技术要求高,国内生产的产品性能目前还达不到国外产品的质量水平,有些牌号还不能生产,另外产品的质量稳定性稍差,许多客户宁可花高价使用国外产品也不敢使用国内的产品。国内主要代理商及生产厂的联系方式如表 4。

表 4 国内主要代理商

代理商或生产厂	联系人	电 话	备 注
广州汇邦聚合物公司	张先生	020-87568088-274,020-87576805	代理 AES 公司产品
北京北化新橡发展有限公司	魏利芹	010-64439746,010-64447154	代理台湾南帝公司产品
上海林根化工原料有限公司	曾伟	021-54182327,13916804141	代理 TRS 公司产品
台湾首立企业股份有限公司上海办事处	张维民	02164054705,13901779509	代理 DSM 公司产品
南京金陵奥普特高分子材料有限公司	石景山	025-5333806-8003,13951616142	与芬兰 Optatech 合资
四川晨光科新塑胶有限责任公司	赵龙、张志平	0838-8503888	
鄂州鄂丰橡塑材料有限责任公司	胡志坚	0711-3811527,13607231276	
三博高分子合金宁波有限公司	邱季杰	0574-86455751	与新加坡合资
宁夏化工设计研究院	赵云辉	0951-5045743,5036304	

以下 TPV 品种也均为工业化产品,但目前在国内无销量或处于客户试用阶段,其应用有待于进一步推广。

2.2 ACM/PP 型 TPV

是由南京金陵奥普特高分子材料有限公司今年推出的新品种,目前有 7375N 和 7585N 两种品级(见表 5)。该产品具有优良的物理机械

性能,及耐酸碱性、耐热氧、臭氧性、耐候性和低温性,其耐油性很强,相当于中高丙烯腈含量的耐油性。该产品主要应用于汽车、机械行业需要耐油的制品,具体应用有油封、油封密封垫、油管、耐油密封条、弯头、汽车耐油配件等。售价 35000 元/t 左右。

表 5 ACM/PP 型 TPV 的力学性能

性能	邵尔 A 型 硬度/(5s)	密度/ (g·cm ⁻³)	拉伸强度/ MPa	伸长率/ %	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	压缩永久变形 (22 hr/70℃)/ %	重量变化量 ASTM3 号油 (22 hr/100℃)/ %	重量变化量 (IRM903 油 (22 hr/100℃)/ %
测试标准	ASTM D2240	ASTM D792	ASTM D412	ASTM D 412	ASTM D395	ASTM D2000	ASTM D471	
7375N	75	0.95	7.0	180	22	28	—	18
7585N	84	0.95	9.0	190	30.8	53.4	-1.2	—

2.3 NR/PP 型 TPV

美国 AES 等公司生产的 NR/PP 型 TPV 具有较好的耐热性、耐臭氧和耐热氧化性。硬度为 70 邵尔 A 型的 NR/PP 型 TPV 在 ASTM D2000 的耐热试验中达到了 CA 级。在臭氧浓度为 100pphm,环境温度为 40℃并拉伸 20%的条件下,暴露 7 天后也未出现龟裂。NR/PP 为 65/35TPV 在 100℃下经过 3 天老化拉伸强度还保留 90%以上,而同比以硫黄硫化的传统天然橡胶却只保留 50%。其力学性能如表 6 所示。NR/PP 型 TPV 比 EPDM/PP 型 TPV 要求低的制品,其售价也较低。

2.4 IIR/PP 共混型 TPV

丁基橡胶和氯化丁基橡胶阻气性和阻水性特别好,因此适宜制备轮胎、体育和医用制品,美国 AES 等公司生产的 IIR/PP 共混型 TPV 同样具有良好的阻气、阻水性见表 7。同时其

耐臭氧、耐热、耐候性等优良,接近 EPDM/PP 型 TPV。其力学性能见表 8。IIR/PP 共混型 TPV 目前主要应用于减震阻尼制品。

表 6 NR/PP 型 TPV 的力学性能

指标	物理机械性能						
邵尔 A 型硬度/度	55	60	70	80	90	95	
100%定伸应力/MPa	3.1	3.7	4.8	5.9	7.0	7.6	
拉伸强度/MPa	5.4	8.0	10.1	12.8	15.8	16.8	
伸长率/%	300	300	300	350	390	420	
撕裂强度(C 型)/(N·mm ⁻¹)	20	21	27	36	45	53	
永久变形*/%	12	13	15	17	23	29	
压缩永久变形/%							
23℃×22h	30	27	28	37	39	40	
70℃×22h	42	40	40	50	55	59	
100℃×22h	49	46	46	55	57	61	

注: * 在 10min 赋予 100%变形后,使其松弛 10min 进行测定。

2.5 NBR/PP 共混型 TPV

美国 AES 公司生产的热塑性丁腈橡胶

Geolast 具有良好的物理机械性能、耐酸碱性、耐热氧、臭氧性,耐油性很强,相当于中高丙烯腈含量的耐油性,但耐低温性稍差见表 9。虽然在常温下的压缩变形略大于 NBR,但其加工速度比传统的 NBR 大 10 倍,又因“Geolast”密度低(1.07 g/cm^3),加工性能优良,故与 NBR 硫化胶相比,可节省费用 23%~30%。此材料可用于汽车、机械设备上所用的耐油橡胶制品,也适于制造耐酸碱的橡胶制品。

表 7 热固性丁基橡胶和
IIR/PP 共混型 TPV 的透气性

弹性体	相对透气性
丁基橡胶/聚丙烯	1.45
EPDM/聚丙烯	4.44
热固性丁基橡胶	1.00

注:ASTM D1434,35℃,试样厚度 0.76mm

表 8 IIR/PP 型 TPV 的力学性能

邵尔 A 型 硬度 (10s)	100% 定伸/ MPa	拉伸 强度/ MPa	伸长率/ %	撕裂 强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	压缩永 久变形 (22 hr/100℃)/ %	体积 膨胀率 (ASTM 3 号油 70 hr/100℃)/ %
52	2.1	2.9	319	26.5	27	
69	3.3	5.7	280	40.7	40	83
73	4.2	6.2	460	44.9	43	76

表 9 Geolast 牌号的热塑性丁腈橡胶的物性

物性	701-80	70-87	703-40
硬度	80A	87A	40D
相对密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.09	1.07	1.05
100%定伸应力/MPa	5.4	6.9	10.3
拉伸强度/MPa	11.0	14.1	19.3
扯断伸长率/%	310	380	470
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	58	76
压缩永久变形/%			
100℃×22h	33	39	48
拉伸永久变形/%	15	23	31
脆性温度/℃	-40	-40	-36
体积膨胀率/%			
ASTM3 号油(125℃×70h)	+10	+12	+15
ASTM2 号油(125℃×70h)	+25	+24	+21
汽油(23℃×168h)	+19	+18	+17
内燃机燃料(23℃×168h)	+23	+19	+13
刹车油(100℃×168h)	+14	+14	+11
水(100℃×168h)	+1	+1	+1
10%硫酸(100℃×168h)	+1	+1	+1
10%盐酸(100℃×168h)	+1	+1	+1
10%氢氧化钠(100℃×168h)	+1	+1	+1

3 TPV 的需求预测

自 20 世纪 90 年代初 TPV 进入国内市场以来,经过 10 年尤其是 1998 年后的发展,TPV 市场已经初具规模,并且伴随着我国国民经济持续快速发展及 WTO 的加入,未来将有更大的增长。结合美国等发达国家 TPV 市场 10% 以上的年增长率及我国 TPE 市场的发展现状和需求预测,预计我国 TPV 市场的年增长率在 15%~20% 左右,按 2001 年 3000t 的销量计算,到 2005 年 TPV 的销量约为 5000~6000t/a 左右;到 2010 年 TPV 的销量约为 10000~18000t/a 左右。TPV 可望在以下领域实现高速增长。

3.1 汽车行业

汽车工业是我国国民经济的支柱产业,随着 WTO 的加入,我国汽车工业在迅猛发展,未来我国汽车产量和社会保有量预测见表 10。汽车工业是 TPV 的最主要的消费领域,汽车工业的发展无疑为 TPV 的销售带来巨大的商机。

表 10 我国汽车产量和社会保有量预测

年份	产量/万辆	社会保有量/万辆
2000	207	1547
2005	312	2275
2010	472	3315

3.2 电线电缆行业

国内目前有数千家电缆企业,EPDM/PP 型 TPV 可用作控制电缆、船用电缆及千伏级以上矿用电缆的包复材料,取代原有的氯丁橡胶、天然橡胶/丁苯橡胶、氯磺化聚乙烯和聚氯乙烯等包复材料。采用 TPV 制作电缆包复皮和护套,电缆可直接用塑胶机挤出,简化了生产工艺,提高了生产效率,这是电缆、电线行业生产上的重大改革。目前,我国一些大型电缆厂已引进国外先进的电缆生产技术和设备,生产效率和产品质量有很大的提高。电线电缆行业的技术改进将大量使用 TPV。

3.3 密封制品

高档建筑物的铝合金门窗、办公家具的嵌条、火车、船舶、飞机门窗所用密封条及集装箱

市场动态

资源水平继续回落 市场价格再次扬升

——2002 年 11 月份橡胶市场综述

陈克新

(中国物流信息中心 北京 100043)

2002 年 11 月份,全国橡胶新增资源水平继续回落,消费力度有所增强,刺激销售价格再次扬升。预计今后市场行情还会升温,但承受的压力和风险也越来越大。

1 资源水平继续回落

据初步统计和测算,11 月份各类橡胶新增资源量 31.37 万 t,比上月下降 7%,比上年同期略有增长,增长水平继续回落。从品种构成来看,合成橡胶资源同比减少,而天然橡胶则有一定增加。1~11 月份累计,全国新增橡胶资源 322 万 t,增长 8.9%。

1.1 国内生产情况

2002 年 4 季度为国内产胶淡季,11 月份全国天然橡胶产量约为 5 万 t,比上月减少 2 万 t;开割以来累计产量 52 万 t,比去年同期有较多增加。

合成橡胶产量出现下降。据统计,11 月份合成橡胶产量 9.81 万 t,比上月下降 7.8%,比上年同期下降 1%,是去年以来的首次下降。1~11 月份累计,合成橡胶产量 104.25 万 t,增长 12.5%,增长水平继续回落。

1.2 境外进口情况

去年 11 月份,我国橡胶进口继续增长,特

密封条等正向高档、环保型的方向发展,以 TPV 代替传统密封条材料是当今世界的发展趋势,其用量不容忽视。

3.4 其他领域

医疗器具、运动器材、电器和电子产业、食品工业等行业均可使用 TPV,但有待于进行技术开发,其潜在市场也十分广阔。

4 投资建议

在 TPV 项目的投资上,以下几方面应引起特别注意:

1. 虽然 TPV 的发展前景很好,但目前市场还不大。而国内生产厂家目前的产能就已经远超过其用量,同时自 AES 公司的专利失效

后,世界多家公司也开始生产 TPV,并且陆续进入或即将进入国内市场,竞争会越来越激烈,产品的附加值也越来越低。

2. TPV 生产所需设备、技术要求高,而国内现有生产厂产品销量很难扩大的原因也正是因为技术还不太过关造成的。产品价格虽然低,但质量和稳定性还无法达到高档制品的使用要求,目前不具备和国外产品竞争的实力。如果国内有一家产品质量及稳定性达到国外同类产品水平的企业,不仅可以很快树立起企业形象,而且经济效益将很可观。

3. 目前,国内研究 TPV 的高校、研究所很多,但研究水平良莠不齐,投资企业在选择技术合作伙伴一定要慎重。