

我国异戊橡胶发展前景广阔

李玉芳, 伍小明

(北京江宁化工技术研究所, 北京 100076)

聚异戊二烯橡胶(简称异戊橡胶, IR)是由异戊二烯通过溶液聚合制得的一种重要合成橡胶胶种, 因其分子结构与天然橡胶(NR)相同, 故又俗称合成天然橡胶。异戊橡胶具有优异的综合性能, 凡是使用天然橡胶的橡胶制品, 都可以使用异戊橡胶。在载重轮胎制造中可以完全替代天然橡胶, 还可以广泛用于生产帘布胶、输送带、机械制品、胶管、胶带、海绵、胶粘剂、电线电缆、运动器械、医用材料以及胶鞋等。它可以单独使用, 也可以与天然橡胶或其他合成橡胶并用。按其微观结构, 聚异戊二烯橡胶可以分为顺式-1, 4-聚异戊二烯橡胶、反式-1, 4-聚异戊二烯橡胶、3, 4-聚异戊二烯橡胶和 1, 2-聚异戊二烯橡胶 4 种异构体, 前 3 种可以得到高纯度的制品, 但实现工业化的仅为前两种。在顺式-1, 4-聚异戊二烯中, 按其顺式-1, 4 结构含量又可细分为高顺式聚异戊二烯和中顺式聚异戊二烯; 按引发体系可以分为锂系异戊橡胶、钛系异戊橡胶和稀土系异戊橡胶。

1 世界异戊橡胶的生产和消费现状

从 1860 年 Williams 由天然橡胶分解物分离出异戊二烯开始, 许多科学家就致力于用异戊二烯合成天然橡胶的研究。第二次世界大战期间, 天然橡胶供不应求, 促进了聚异戊二烯橡胶的研究和开发。1954 年美国固德里奇公司用 Ziegler 引发剂合成了顺式-1, 4-结构达 98% 的聚异戊二烯橡胶(即钛系异戊橡胶); 1955 年普利司通轮胎和橡胶公司用锂系引发剂合成了顺式-1, 4-结构达 92% 的聚异戊二烯橡胶(即锂系异戊橡胶)。两者在结构与性能上与天然橡胶基本一致。1960 年, 美国壳牌化学公司首先建成用金属单质锂为引发剂的异戊橡胶生产装置, 1962 年改用丁基锂为引发剂生产异戊橡胶。1963 年美国固德里奇公司用铝钛引发剂生产异戊橡胶也实现了工业

化。以后, 荷兰、前苏联、意大利、法国、日本、罗马尼亚、南非和巴西等相继实现工业化。但由于 20 世纪 70 年代初的石油危机, 一些以合成法异戊二烯为原料的异戊橡胶装置因成本高、能耗大被迫关闭或拆除, 但日本和美国等以乙烯装置副产异戊二烯为原料的装置一直处于生产状态。前苏联和东欧在 20 世纪 70 年代异戊橡胶发展十分活跃, 年生产能力曾一度达到 100 万 t 以上, 约占世界异戊橡胶总生产能力的 80%。根据 SRI 咨询公司统计, 2004 年全世界异戊橡胶的总生产能力约为 92.8 万 t, 总产量约为 50.6 万 t, 其中北美地区的年生产能力为 9.2 万 t, 约占世界异戊橡胶总生产能力的 9.9%; 西欧地区的年生产能力为 2 万 t, 约占总生产能力的 2.2%; 日本的年生产能力为 10.1 万 t, 约占总生产能力的 10.9%; 中东和独联体的年生产能力为 71.5 万 t, 约占总生产能力的 77.0%。主要的生产厂家有美国固特异轮胎橡胶公司(年生产能力为 9.2 万 t)、荷兰 Kraton 聚合物公司(年生产能力为 2.0 万 t)、俄罗斯 Kauchuk Sterlitamak 公司(年生产能力为 18.5 万 t)、俄罗斯 Nizhnekamskueftekhim 公司(年生产能力为 45.0 万 t)、俄罗斯 Togliattikau-chuk 公司(年生产能力为 8.0 万 t)、日本合成橡胶公司(年生产能力为 4.1 万 t)以及日本瑞翁公司(年生产能力为 6.0 万 t)等。

2004 年, 世界异戊橡胶的表现消费量约为 37.2 万 t, 其中美国的消费量为 5.1 万 t, 约占世界异戊橡胶总消费量的 13.7%; 西欧地区的消费量为 5.6 万 t, 约占世界总消费量的 15.1%; 中欧和独联体的消费量为 16.1 万 t, 约占世界总消费量的 43.3%; 日本的消费量为 4.9 万 t, 约占世界总消费量的 13.2%; 其他国家或地区的消费量为 5.5 万 t, 约占世界总消费量的 14.8%。产品约 70% 用于生产轮胎及制品, 其中中欧和东欧在这

方面的消费量约占总消费量的 90%。预计今后 5 年,美国、日本和西欧异戊橡胶的消费量仍将处于停滞状态,而亚洲地区(除日本外)的消费量将以年均约 3.5%的速度增长,东欧的消费量没有明显好转的迹象。

2004 年,美国异戊二烯在轮胎及其制品方面的消费量约占其总消费量的 57%,在机械产品方面的消费量约占总消费量的 21%,在橡皮和橡胶圈方面的消费量约占总消费量的 6%,安全带和软管方面的消费量约占 4%,运动制品方面的消费量约占 4%,粘合剂、密封剂以及填隙化合物方面的消费量约占 2%,在制鞋方面的消费量为 0,其他方面的消费量约占总消费量的 6%。预计 2004~2009 年,美国异戊橡胶的消费量将以年均约 1.9%的速度增长,到 2009 年总消费量将达到约 5.6 万 t。

2004 年,西欧异戊二烯在轮胎及其制品方面的消费量约占其总消费量的 62%,机械产品方面的消费量约占总消费量的 19%,制鞋方面的消费量约占总消费量的 2%,粘合剂和密封剂方面的

消费量约占 8%,医药方面的消费量约占 3%,其他方面的消费量约占 6%。预计 2004~2009 年,西欧异戊橡胶的消费量将以年均约 0.4%的速度增长,到 2009 年消费量将达到约 5.7 万 t。

2004 年,日本异戊二烯在轮胎及其制品方面的消费量约占其总消费量的 87.8%,工业产品方面的消费量约占总消费量的 4.1%,其他方面的消费量约占 8.2%。预计 2004~2009 年,日本异戊橡胶的消费量将以年均约 0.9%的速度增长,到 2009 年消费量将达到约 4.5 万 t。

2 我国异戊橡胶发展前景广阔

2.1 我国已经具备生产异戊橡胶的基本条件

目前我国已经成为世界上最大的橡胶消费国,天然橡胶和合成橡胶的消费量均位居世界第一,因而也成为世界最大的天然橡胶和合成橡胶进口国。虽然国内天然橡胶产量不断上升,但表观消费量增加更快,2004 年进口量达到 128 万 t,对外依存度从 1998 年的 50%增加到 2004 年的 68%。我国天然橡胶资源构成情况见表 1 所示。

表 1 我国天然橡胶资源构成情况

年份	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
产量/万 t	45	46	47	50	54	56	60
进口量/万 t	43	43	85	98	96	120	128
总资源量/万 t	88	89	132	148	150	176	188
进口依存度/%	49	48	64	66	64	68	68

2004 年,世界天然橡胶的总产量约为 844 万 t,而消费量已经从 1998 年的 657 万 t 上升到 2004 年的 829 万 t;我国天然橡胶的表观消费量从 1998 年的 88 万 t 上升到 2004 年的 188 万 t。我国天然橡胶进口量在世界天然橡胶贸易纯进口量中所占的比例也逐年增大,从 1998 年的 9.2%上升到 2004 年的 23.3%。受土地资源的限制,我国天然橡胶的种植面积很难大幅扩大,预计未来我国天然橡胶合理的年产量约为 75 万 t,而不久的将来我国橡胶工业对天然橡胶的需求量将达到 240 万 t,进口依赖性将更为严重。降低对国际天然橡胶市场的过分依赖,增加我国合成橡胶供应量,提高合成橡胶使用比例应成为我国橡胶工业的重要发展战略。虽然有很多种合成橡胶已经在不同的场合部分替代了天然橡胶,但是由于异戊橡胶在分子结构和性能方面与天然橡胶十分类

似,因此,它仍是天然橡胶的最佳替代品。

2.2 天然橡胶价格高位运行为异戊橡胶发展带来了机遇

目前世界上 93%以上的天然橡胶资源集中在东南亚地区,1997 年亚洲金融危机使国际天然橡胶市场价格大幅度下降,但随着东南亚地区经济的复苏,产胶国家劳动力成本提高,天然橡胶与其他热带经济作物的比较成本也在增加,同时,从 2000 年开始,连续 4 年世界天然橡胶产量增长低于市场消耗量的增长,导致天然橡胶库存下降,价格上扬,国际市场价格从低谷时的每吨 600 美元上升到每吨 1200 美元,在此后的一段时间内,世界主要产胶国为保护自身利益,将努力维持国际市场上的天然橡胶在一个合理的价位上,因此,今后天然橡胶国际市场价格将难以回复到以前的较低水平,天然橡胶价格高位运行为异戊橡胶发展

带来了机遇。

2.3 乙烯工业快速发展为异戊橡胶工业提供了原料保证

异戊橡胶的单体异戊二烯成本约占其生产总成本的 60% 以上, 因此能否有廉价稳定的单体来源是决定其发展的关键因素。异戊二烯的生产方法有合成法、戊烷或戊烯脱氢法和裂解 C_5 溶剂抽提法等数种工艺路线, 其中抽提法工艺的投资及生产成本最低, 最具有竞争力。我国快速发展的乙烯工业可提供大量含异戊二烯的 C_5 馏分资源。

2003 年, 我国乙烯装置能力达到年产 570 万 t, 产量为 612 万 t, 2004 年生产能力达到 620 万 t, 产量为 626.6 万 t, 同比增长约 9.4%。随着上海、广东惠州和南京等地乙烯项目的建成, 加上国内已有乙烯装置的扩能改造, 还有一些拟建项目的陆续完工, 预计 2005 年和 2010 年我国乙烯装置总能力将分别达到年产约 800 万 t 和 1200 万 t, 并将形成多个年生产能力在 80~100 万 t 的大型乙烯生产基地, 为进一步规模经济利用乙烯装置副产异戊二烯资源提供了可能。以石脑油和轻柴油等液体为原料的乙烯装置所副产的异戊二烯资源约占乙烯总产量的 2%~3%, 因此我国在近期内获得 20~30 万 t 异戊二烯资源是有可能的。

异戊橡胶生产属于典型的溶液聚合工艺, 单体消耗定额为 1.03~1.04, 上述资源可生产异戊橡胶 19~29 万 t。按目前我国天然橡胶平均亩产 75~110 kg 计算, 上述橡胶产量相当于增加了 180~270 万亩橡胶园的天然橡胶产量。

2.4 我国异戊橡胶合成技术已经基本上达到工业化水平

我国自 20 世纪 60~70 年代就开始进行异戊橡胶(包括原料异戊二烯)的合成技术开发工作, 目前已经完成了异戊橡胶中间试验和原型工业化考核, 并达到相当的技术水平, 但因异戊二烯的供应问题尚未有效解决而未能实施工业化生产。

从乙烯装置副产的裂解 C_5 馏分中分离异戊二烯是生产成本最低的工艺路线, 在 C_5 馏分中极具利用价值的二烯烃有异戊二烯、间戊二烯和环戊二烯, 共占裂解 C_5 馏分的 45%~55%, 其中异戊二烯约占二烯烃总量的 1/3。中国石化北京化工研究院很早就从事从裂解 C_5 馏分中分离异戊

二烯的生产技术开发工作, 并于 20 世纪 80 年代初在中国石化上海石油化工股份有限公司建成了年产能为 2.5 万 t 的 C_5 馏分分离工业试验装置, 目前该装置 3 种二烯烃的年产量已经达到 3 万 t, 其中异戊二烯的年产量在 0.8 万 t 以上, 已经被用作合成丁基橡胶和 SIS 的原料。但与 600 多万 t 乙烯产量伴生的约 12 万 t 异戊二烯资源相比较, 目前国内异戊二烯资源的利用率还不到 10%。在开发异戊二烯分离技术的同时, 中国石化上海石油化工股份有限公司还建成了间戊二烯石油树脂装置, 异戊烯装置和戊烷装置, 正在逐步形成两条以 C_5 馏分中主要组分为原料的精细化工产品产业链和成套技术。另外, 中国石化北京化工研究院最近又完成了“聚合级异戊二烯和双环戊二烯产品新工艺”的开发; 中科院长春应用化学研究所已经先后成功开发采用钛系和稀土催化剂体系的异戊橡胶合成技术; 中石油吉林石油化工股份有限公司研究院获得了包括原料异戊二烯和产品异戊橡胶在内的一系列工业生产的基础技术, 并完成了稀土异戊橡胶和反式异戊橡胶工业装置基础设计。所有这些都为我国异戊橡胶的发展提供了原料和技术上的基础和保证。

2.5 国内市场需求空间巨大

虽然目前我国还没有实现异戊橡胶的工业化生产, 但近年来异戊橡胶进口量呈快速上升的态势, 已经从 1998 年的 0.13 万 t 上升到 2004 年的 3.71 万 t。同时价格也在逐步攀升, 且进口平均价格一般还高出天然橡胶 3%~10%。2001 年每吨天然橡胶的进口平均价格为 602 美元, 2004 年约为 1186 美元, 而相应的异戊橡胶的进口平均价格分别为每吨 910 美元和 1284 美元。1999~2004 年我国天然橡胶和异戊橡胶的进口情况见表 2 所示。

目前国内全钢载重子午线轮胎某些部件所需的异戊橡胶均从俄罗斯引进, 进口量已超过 1 万 t, 价格也在逐步攀升。在初期价格较低时, 斜交轮胎也曾使用过进口异戊橡胶, 轮胎生产企业获得了较好效益。如果异戊橡胶以 20% 的比例取代天然橡胶, 配方工艺无需调整就可以顺利使用, 仅以轮胎行业 2010 年将消耗橡胶 250 万 t 计, 异戊橡胶的消耗量就可以达到 50 万 t 左右, 即可减少约 50 万 t 的天然橡胶进口量, 于国于民

表 2 1999~2004 年我国天然橡胶和异戊橡胶的进口情况

年份	1999	2000	2001	2002	2003	2004
进口量/万 t						
异戊橡胶	1.13	1.81	0.91	1.60	4.05	3.71
天然橡胶	42.95	85.15	98.40	95.57	120.3	128.3
进口平均价格/(美元·吨 ⁻¹)						
异戊橡胶	730	774	910	758	1082	1284
天然橡胶	657	686	602	727	960	1186
异戊橡胶/天然橡胶	1.11∶1	1.13∶1	1.51∶1	1.04∶1	1.13∶1	1.08∶1

都非常有利。目前俄罗斯的轮胎生产约 50%应用异戊橡胶,如国内达到这个比例,则异戊橡胶的需求量就更大。因此,首先要从战略高度来考虑异戊橡胶项目的建设问题。

如果国际上可供资源量增加,我国异戊橡胶的进口量还将进一步提高。异戊橡胶已经在轮胎、胶鞋和其他橡胶制品工业中大量应用。根据了解,在胶鞋工业中,异戊橡胶比天然橡胶透明性好,且具有良好的加工性能,可以替代天然橡胶用作所有胶鞋部件,深受用户的喜爱;异戊橡胶在力车轮胎内外胎中可分别替代 60%和 40%左右的天然橡胶。有关专家估计,仅以替代目前国内天然橡胶需求量的 20%计算,则国内异戊橡胶市场的年需求量就达到 20~30 万 t。

3 发展建议

(上接第 9 页)

三是助剂复配与造粒技术,随着防老剂市场竞争日趋激烈,售后服务成为竞争取胜的重要法码,其中关键就是要进行产品复配和造粒,以满足机械化大生产和后续产品越来越高的要求,复配,主要是借助物理混合与包覆,使几种助剂按一定比例混为一体,充分发挥助剂复配效果,另外制备多种预分散体,给橡胶加工工艺带来极大的方便;助剂造粒是近年来随着产品国际化后,国内助剂一大热点话题,目前国外防老剂有各种各样的粒型,如微粒型、粒状或棒状、预分散胶粒、锭型、薄片状、微胶囊包裹状等。而我国造粒刚刚开始使用,存在问题还很多,今后应该与其他粉体行业和国外产品进行交流比较,尽快提高我国橡胶防老剂的造粒水平。

3. 优化结构开发新品,目前我国防老剂产品

为了改变我国橡胶消费过分依赖国际市场的状况,除继续增加国内已有合成橡胶装置各品种的能力和产量外,还应把乙烯副产品异戊二烯资源利用好,除增加现有的 SIS 和丁基橡胶产量外,有关部门应把异戊橡胶的发展规划提高到议事日程上。随着我国国民经济的不断发展,目前异戊橡胶已处在有市场、有资源、有技术的较低风险时期,建设工业生产装置时机比历史上的任何时期都更加有利。在工业生产装置的建设中,应鼓励有需求的大用户共同参与投资和经营,同时,由于异戊橡胶可以直接替代以天然橡胶形式出现的林产品或农产品,在发展过程中要继续争取国家有关部门的关心 and 政策支持。如果国家对异戊橡胶给予税赋支持,确保异戊橡胶售价低于天然橡胶或持平,则将更有利于异戊橡胶的推广应用。

结构中,国外早已淘汰有致癌危险的萘胺类防老剂尚有一定市场,因此尽快通过政府立法或市场竞争,彻底关闭这些装置,优化产品结构。尽管目前全球橡胶防老剂品种日趋集中,但是随着发展中国家尤其是我国橡胶防老剂发展迅速,西方发达国家和地区是不会轻易把市场拱手相让,国外提高自己竞争力的关键在于不断开发新品,因此为了在未来竞争中不被淘汰,紧跟国际发展趋势,大力开发新品非常重要和必要,除上述所介绍的值得关注的新品种外,还有德国拜耳公司开发的非污染性防老剂 AFS[双(1,2,3,6-四氢化苯甲醛)季戊四醇基乙缩醛];美国尤尼罗伊尔公司开发的三嗪结构防老剂 TAPDT,该品种在动静态均具有良好抗臭氧功能;这些新型防老剂都是顺应当今世界发展“绿色轮胎”的潮流而诞生的,国内要加快研究与开发步伐。