

我国合成橡胶生产现状与发展趋势(二)

梁 诚

(中石化南京化工厂, 江苏 南京 210038)

(续上期)

3 技术进展

尽管我国合成橡胶工业取得一定进步, 但是仍存在很多问题, 其中最突出的矛盾在于合成技术、新品种开发与应用技术落后, 今后我国合成橡胶工业的首要任务是紧跟国际潮流, 加大技术开发与进步力度, 不断满足汽车、轮胎工业的节能、安全、环保化进程和一些橡胶制品的特殊要求。近二十年来国内外合成橡胶的主要技术进展体现在:

3.1 传统胶种的新产品开发

传统胶种新产品开发主要集中在轮胎用胶种上, 突出进展有钕系聚丁二烯橡胶(Nd-BR)、溶聚丁苯橡胶(SSBR)、丁基橡胶新品种、中高乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR、HVBR)的研究进展。

Nd-BR, 该品种由于生胶强度大、粘接性好和耐屈挠龟裂性好, 特别适合于全钢子午线轮胎等高性能轮胎的生产需求, 目前我国已经在锦州石化建设年生产能力 1.5 万 t 的工业化装置, Nd-BR 技术进展集中在其钕系催化剂的研究, 国外最近报道采用陈化过的均相 Ziegler-Natta 复合物作催化剂使 1, 3-丁二烯聚合; 日本研究报道在催化剂中加入有机锌组份, 可以使稀土催化剂的有机镁组份的有效催化量产生改变, 从而使聚共轭二烯烃的浆液粘度或分子量分布降低; 由苯基烷基酰胺稀土金属盐—有机铝化合物—含卤路易斯酸催化体系, 于己烷催化丁二烯聚合, 生成回弹性优良的顺丁橡胶; 用 Al-Nd 二元催化体系可合成线形或支化型 BR 等。国内也开发出多种催化体系, 如聚(苯乙烯-丙烯酰胺)载体/NdCl₃ 络合物催化剂; 酸性磷酸酯钕盐/Al(i-Bu)₃/AlEt₃Cl₃ 催化体系; NdCl₃·nTBP/MgCl₂-Al(i-Bu)₃·异戊二烯三元催化体系; 国内还首次发现在钕系催化丁二烯聚合加入 C₆₀/C₇₀(球碳或富勒碳)添加

剂, 结果使催化活性提高 10% 以上, 更为重要的是球碳参与并影响了体系活性中心的形成和链增长过程。

SSBR, 该胶种适应了汽车对轮胎要求的低滚动阻力、高抗湿滑性、耐磨性和其他综合性能, 可以有效降低汽车燃油的消耗, 目前国外发达国家和地区 SSBR 占 SBR 产能比例平均约为 25%, 目前我国有 6 万 t 的生产能力, 但是国内产品适应性和装置利用率较差。国际轮胎工业绿色化、高性能发展趋势进一步推动了 SSBR 的技术进展, 如固特异公司开发的丁二烯-异戊二烯-苯乙烯(SIBR)橡胶, 具有极低的滚动阻力和高的抗耐磨性, 且兼有高性能轮胎所需要的所有橡胶性能, 被誉为“集成橡胶”; 普利斯通公司在 SSBR 聚合转化率达到 80% 前, 在链转移期加入四烯丙基锡或四卤化锡进行偶联, 使含锡的高分子量级达到 50%~80%, 可以明显改善硫化胶性能; 国外还有以环胺锂引发剂合成的胺改性 SSBR。目前我国除进行工业化试生产的 SSBR2205、2535、42355 等, 采用了多螯锂引发剂合成 4 个宽分布充环烷油的 SSBR 牌号 YH834、836、834B、836A, 由于其分子量分布宽, 高分子量积分比例高, 具有典型的三峰结构, 可满足非轮胎制品业要求。同时采用丁基锂和多螯锂引发剂, 开发出的充芳烃油 SSBR 新牌号 YH837、839, 可改善湿路面抓着性, 又不损失其滚动阻力和耐磨性。

IIR, 目前国内丁基橡胶尤其是卤化丁基橡胶大量依赖进口, 国内卤化丁基橡胶建设工业已经开始启动, 同时要关注国外丁基橡胶新品种开发, 如埃克森公司开发的星形支化型 IIR, 其特征是分子量分布呈双峰结构, 从而使加工性能得到改善, 在此基础上还开发出氯化 and 溴化星型支化 IIR; 国外近年来开发出了异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶及其溴化产品; 另外由

异丁烯、异戊二烯、 α -甲基苯乙烯共聚三元丁基橡胶,其透气率比传统丁基橡胶降低30%,可用于密封材料。

中高乙烯基聚丁二烯橡胶, MVBR 具有优良的牵引力、拉伸强度和低生热等性能和类似丁苯橡胶的抗湿滑性又兼具较低滚动阻力,成为美国节能轮胎的首选胶种。目前我国燕山石化和大连理工大学也开发出多种改进型的 MVBR 品种。HVBR 不仅具有 BR 的良好耐磨性,同时抗湿滑性能优良,如日本瑞翁公司生产出的商品牌号为 NipolBR1240 和 1245HVBR,被指定用于低滚动阻力、高抗湿滑性轮胎的胎面胶;意大利 Enichem 弹性体公司也生产出商品牌号为 Intolene-80 的 HVBR,其综合性能得到更好的平衡;我国长春应化所也开展了与国外不同的铁系聚丁二烯橡胶研究,采用烯丙基氯作为有效的分子量调节剂,为我国 HVBR 研究进行了探索性试验。

3.2 传统合成橡胶改性

传统橡胶的改性技术进展主要集中在氢化改性和化学改性。

氢化改性,如对 SBS 和 SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)进行加氢改性,加氢改性后产品 SEBS 的耐老化性能大幅度提高、永久变形降低。SEBS 是聚苯乙烯、聚苯醚和聚碳酸酯的非常优良的改性剂,改性的工程塑料是汽车零部件和电线电缆的理想材料,目前我国巴陵石化 SEBS 已有产品投入市场。丁腈橡胶加氢改性为氢化丁腈橡胶(HNBR),由于其优异性能,广泛应用于航空航天、汽车、石油开采等领域,目前我国兰化公司已建有 HNBR 中试装置,尽管目前国内外 HNBR 已经商品化,但是其研究仍然十分活跃,主要集中在加氢催化剂方面。另外国外还进行了 SSBR 氢化改性、CR 氢化改性、ESBR 氢化改性研究,氢化改性研究正由固体胶向胶乳和液体胶,由 NBR 向其他胶种扩展。

化学改性,普利司通公司在甲苯溶液中,用 α -溴基苯基乙酸和叔丁氧基氯处理 ESBR,可以改善耐热性和提高拉伸强度;该公司还发明了丙烯酸或甲基丙烯酸接枝改性 ESBR,以生产耐热性和路面抓着力均良好的轮胎用胶;瑞翁公司将丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯接枝在 ESBR 上,然后干燥,与白炭黑混合,可以得到堆积密度良好

的粉状热塑性弹性体。近年来 EPR 化学改性研究比较活跃,如氯化、溴化、离子化 EPR 的开发与应用,EPDM 与马来酸酐进行接枝共聚等,开发出了适应不同领域的 EPR 产品。

3.3 活性负离子聚合引发剂进展

活性负离子聚合是以有机锂为引发剂,主要用于生产 SSBR 技术,目前科研发展方向是研制官能化有机锂引发剂,在合成过程中直接将官能团引入链末端对其进行改性,从而避免了以往先聚合后化学改性产生的种种麻烦,成为链末端化学改性技术科研方向的重要转变,目前研究方向主要集中在锡官能化锂引发剂和二苯基系官能化锂引发剂的研究与应用。

3.4 茂金属催化剂在弹性体工业应用

在聚合物领域,茂金属催化剂开发与应用成为继齐格勒纳塔催化剂之后的开创性进展,已成为各大型石油化工公司竞相开发的热点。目前国外开发出的茂金属热塑性乙烯-环辛烯共聚物弹性体、茂金属催化乙丙橡胶、茂金属催化 BR、茂金属催化 IIR、茂金属催化加氢的 SBS 和 SIS 都已陆续工业化生产,成为倍受瞩目的合成橡胶新品种。现在采用茂金属催化剂通过溶液、淤浆和气相聚合法制备一系列性能优异的合成橡胶新品种,成为合成橡胶行业的重要技术发展方向。

3.5 气相聚合技术工业化

气相聚合技术的最大优点是,一是不使用聚合溶剂,利于环境保护;二是投资和生产成本低;三是可合成塑性、挠性和弹性聚合物,目前气相聚合被认为是迄今为止的高效、低耗、经济和清洁的聚合物生产技术,国外主要大型石化公司竞相开发,如联合碳化公司成功开发出乙丙橡胶气相聚合生产技术,可生产出以亚乙基降冰片烯、双环戊二烯和 1,4-己二烯为第三单体的 EPDM,由于不采用溶剂,气相聚合只需要聚合、气-固分离和包装三道工序,无废水、废液和废渣排放,废气排放量很少,气相法 EPR 工业化生产,对溶液法合成橡胶生产技术的改进将产生深远的影响。

另外合成橡胶技术领域的分子设计技术、活性离子聚合、反应加工技术、高性能热塑性弹性体合成等技术进步都将影响着世界合成橡胶市场的竞争格局。

4 结束语

随着我国汽车、轮胎及橡胶制品工业的快速发展和多套大型石油化工装置的建设,我国合成橡胶工业具有广阔市场前景,迎来了难得的发展机遇。今后我国合成橡胶工业要积极开发新品种、新技术、新工艺、新设备,形成拥有自主知识产权的核心技术;扩大主要橡胶品种的国产化产品占有率;进一步调整产品结构,发展国内急需的稀

缺品种,如卤化丁基橡胶、NBR 和 HNBR、EPR、SSBR、LCBR 及一些特种合成橡胶,利用国内丰富的 C₅ 资源,在充分调研基础上建设异戊橡胶装置;在规模化经营的同时,加大多品种、多牌号、专用化产品的开发力度,与下游用户合作开发,使开发出的产品更具有针对性和适用性;加大和促进合成橡胶的使用比例,以弥补和缓解我国天然橡胶的供需矛盾。(完)

(上接第 4 页)

3.4.4 橡胶加工过程向节能新工艺方向发展

目前国内的橡胶厂都采用了半成品停放工艺:一是混炼胶需要停放,待充分停放冷却后,才送至下一工序使用,在使用前重新进行升温预热;二是轮胎的橡胶部分也必须经过充分停放冷却后才进入下一工序使用,待成型后再进入升温硫化。这一系列降温、升温、降温、升温的过程是一个浪费能源的过程,在工艺上应考虑如何向节能新工艺方向发展。

3.4.5 橡胶厂向提高利用现有热源效率方向发展

提高利用现有热源效率主要包括五个环节:锅炉、输送管路、用热设备、冷凝水排放和冷凝水

回收利用。

橡胶厂普遍存在锅炉、输送管路以及用热设备的隔热问题,热量损失太大,解决这个问题可以借鉴发电厂的隔热方法和技术。用热设备冷凝水的排放是一个被忽视但又是很重要的问题,有人做过试验和统计,如果安装和使用合适的新型气液分离器,一个比较大型的橡胶制品厂每年可节约 100 万元以上的热能(蒸汽)费用,这种技术如果在轮胎厂推广,其节能效果将更加显著。在橡胶厂中使用大量蒸汽中产生的冷凝水数量是十分可观的,如果能对此具有较高温度的冷凝水进行循环和综合使用,其节能效果也是很显著的。(完)

(上接第 7 页)

发展循环经济是我国橡胶工业科学发展的必然选择,尤其是在当前原材料价格攀高,能源供需矛盾突出,行业经济效益低下的情况下,大力提高资源利用率,节约降耗,对提高胶带行业的经济效益具有重要的现实意义。胶带工业要针对自身的特点,把提高资源利用率,节约降耗,发展循环经济作为技术创新,技术改造的一项重要内容。要进一步优化胶带的结构设计和胶料配方设计,以尽可能小的资源消耗和环境成本,获得尽可能大的经济效益和社会效益。输送带要进一步增强钢丝和合成纤维为带芯的高强力输送带的比例,提高输送带的使用寿命。V 带要继续推广聚酯线绳化,提高使用寿命和传动效率。要加大热塑性弹性体的开发和应用。要发展胶带的修补和翻新技术。要加大生产过程中溶剂的回收利用和废气废水的综合利用。此外,要尽量实现炼胶密闭化,提倡炭黑、

助剂、油料等自动称量,密闭输送,最大限度地减少原材料损失,节约降耗,减小环境污染。

3.4 加强行业自律和产品质量监督

当前胶带行业降价竞销,效益外流是企业生产经营中的一个大问题。面对不规范的市场竞争,胶带行业必须采取自律行动。要充分发挥行业协会的协调管理作用和胶带产品质监部门对产品质量的监督作用。对于协会来说,一是要组织开展行业宣传活动,让用户了解胶带行业;二是组织开展质量授信活动,扶持产品质量好、信誉好的企业;三是开展培育名牌产品活动,提高行业竞争能力;四是搞好企业面的协调,引导企业不搞亏损经营和无序竞争。对胶带质量监督检验部门来说,一是要协同协会做好胶带产品质量授信活动;二是要加强与有关部门的联系,定期对胶带产品进行抽查检验,并对抽检情况进行通报,抵制劣质产品;三是继续实施重点产品生产许可证发放制度和产品质量认证制度。