

乙丙橡胶的生产技术及市场分析(一)

李玉芳,伍小明

(北京江宁化工技术研究所,北京 100076)

摘要:介绍了乙丙橡胶的生产工艺、催化剂、新产品以及新型第三单体的研究开发情况,分析了国内外乙丙橡胶的生产消费现状及发展前景,提出了我国乙丙橡胶行业的发展建议。

关键词:乙丙橡胶;生产工艺;催化剂;第三单体;市场前景

乙丙橡胶是由乙烯和丙烯共聚而得的二元聚合物(EPM)或由乙烯、丙烯和非共轭二烯烃单体共聚而得到的三元共聚物(EPDM)的总称,其分子链具有高度的饱和性,因此具有优异的耐臭氧性能、耐老化性能、耐化学品腐蚀性能、电绝缘性能和耐蒸汽性能等,加上单体价廉易得,在汽车用部件、建筑用防水卷材、电线电缆护套、耐热胶管、胶带、润滑油添加剂以及聚烯烃改性等方面具有广泛的应用。

1 乙丙橡胶的生产技术

目前,世界乙丙橡胶的生产技术发展呈现以下特征。一是传统的溶液聚合法生产工艺仍占主导地位,催化剂体系不断向高性能方向演变,使产品的性能向更全面化方向发展。气相聚合法生产工艺因为具有工艺流程短、环保、经济等优点,将成为乙丙橡胶合成技术今后的发展趋势。二是新产品开发迅速,应用领域不断拓展。随着汽车等行业的需求更高、更专业化,乙丙橡胶也向着多元化、专用化和改性化的方向发展。目前全球20多家公司可以生产出120多个牌号的乙丙橡胶,新产品层出不穷,不仅出现了高乙烯含量、超高门尼粘度(大于100)、双峰结构、长链支化、超低粘度(6~14)、高不饱和度固体乙丙橡胶(包括充油、充炭黑品种)、液体乙丙橡胶、四元乙丙橡胶等新品种,而且还出现了磺化改性、卤化改性、有机硅改性、接枝改性、环氧化改性、离子化改性等改性乙丙橡胶,EPDM/PP等热塑性弹性体以及乙烯/

辛烯共聚物等聚烯烃弹性体POE等新产品,改性及并用已经成为近年来扩展乙丙橡胶应用领域的重要途径。

1.1 生产工艺

乙丙橡胶的工业化生产工艺有溶液聚合法、悬浮聚合法和气相聚合法3种。其中溶液聚合法是当今世界乙丙橡胶生产的主流工艺。

1.1.1 溶液聚合法

根据所用催化剂的不同,工业上溶液聚合法乙丙橡胶的生产方法可以分为齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)型溶液聚合法和Insite茂金属型溶液聚合法两种。

齐格勒-纳塔型溶液聚合工艺是生产乙丙橡胶的传统方法,是在既可溶解产品,又可溶解单体和催化剂体系的溶剂中进行均相反应。工艺过程主要包括原料准备、聚合、催化剂脱除、单体和溶剂的回收、精制、凝聚及干燥等工序。主要生产商有荷兰DSM公司、美国埃克森美孚化学公司、美国尤尼罗伊尔公司(现名康普顿公司)、美国杜邦陶氏弹性体公司、日本三井化学公司以及日本合成橡胶公司等。各生产商的生产工艺各具特色,其中最典型的是DSM公司的溶液聚合法工艺,该工艺以齐格勒-纳塔钒-铝催化体系(VOCl_3 - $1/2 \text{Al}_2\text{EtCl}_3$)为催化剂,正己烷为溶剂,乙叉降冰片烯或双环戊二烯为第三单体,氢气为相对分子质量调节剂。为了提高催化剂的聚合活性并降低其用量,在催化体系中还可以加入促进剂。根据生产牌号的不同,采用单釜或两釜串联操作,聚

合反应温度为 40~60 ℃,反应压力为 2.0~2.5 MPa,聚合时间约为 30 min。在碱性脱钒剂和热水洗涤作用下,使聚合物胶液中残留的钒催化剂进入水相,经两次转相过程后残留钒被彻底脱除。未反应的单体经两次减压闪蒸后被回收,并循环使用。向含有 9%的聚合物回收胶液中加入稳定剂等助剂后,胶液被送至两台串联的凝聚釜中进行凝聚,并进一步蒸馏回收残余的正己烷溶剂。在单体、溶剂脱除及干燥方式上,采用汽提、加乳化剂、输送带输送、热风干燥等方法分离出残留的乙烯、丙烯和绝大部分的溶剂正己烷。

齐格勒-纳塔溶液聚合工艺的优点是技术成熟,工艺灵活性大,可生产多品种、多牌号的产品,产品的门尼粘度在 20~160 范围内可调,产品质量稳定,灰分含量较少,产品硫化速度快,综合性能好,用途广泛,缺点是由于在溶剂中进行聚合反应,聚合反应收率较低,聚合物质量分数一般控制在 6%~9%,最高仅达到 11%~14%。一般超过 10%后,反应物粘度显著上升,影响了聚合体系的传质和传热,严重时会发生暴聚。同时溶液聚合工艺的溶剂回收、精制和催化剂脱除等后处理工序使生产工艺流程加长,设备投资及生产成本较高。

Insite 茂金属型溶液聚合工艺由杜邦陶氏弹性体公司开发成功。该工艺采用高温溶液聚合,使用限定几何构型的茂钛金属催化剂体系,对橡胶的相对分子质量分布、门尼粘度、乙烯和乙叉降冰片烯含量、流变性和硫化速度等进行精确控制,从而实现了对产品均匀性的控制。聚合反应于 120 ℃,3.4 MPa 下在聚合反应器中进行。聚合物质量分数达 16.4%,产品中催化剂残留量非常少,不需要脱除处理,投资少,产品相对分子质量分布窄,聚合物链的长度均匀,堆积密度小,粘度高,可溶物含量低,可用硫黄硫化,其模塑成型的流动性、拉伸强度、压延成型时的外观以及挤出成型时的挤出速率等性能均优于传统的齐格勒-纳塔型溶液聚合工艺。Insite 茂金属型溶液聚合工艺将会因技术先进、产品灵活性大、投资低等优势而成为今后主要的发展趋势之一。

1.1.2 悬浮聚合法

悬浮聚合生产工艺就是不使用溶剂,根据丙

烯在共聚反应中活性较低的特点,将丙烯同时作为反应的单体和反应介质,并依靠丙烯本身的蒸发致冷作用来控制反应温度,维持反应压力,生成含 30%(质量百分数)悬浮液的共聚物,经汽提脱除丙烯后得到成品。目前,世界上有意大利埃尼化学公司和德国朗盛公司两家企业采用该方法进行生产。

埃尼化学公司的生产工艺以乙酰丙酮钒和 $AlEt_2Cl$ 为催化剂,二氯丙二酸二乙酯为活化剂,乙叉降冰片烯或双环戊二烯为第三单体,二甲基锌和氢气为相对分子质量调节剂。反应温度为 -20~20 ℃,反应压力为 0.35~1.05 MPa。反应的聚合物不溶于丙烯而悬浮于反应体系中,聚合物的质量分数控制在 30%~35%,聚合物悬浮液用聚丙二醇使催化剂失活,用氢氧化钠水溶液洗涤后,进入汽提塔汽提,回收未反应的乙烯、丙烯和乙叉降冰片烯,并精制循环使用,胶粒水浆液脱水干燥后得成品。

朗盛公司的悬浮聚合工艺更为简单,主要是采用高效钛系催化体系,不必进行催化剂的脱除,未反应单体不需要处理即可返回使用,催化剂一般选用采用 $TiCl_4-MgCl_2-Al(i-Bu)_3$ 催化体系,通常用于生产 EPM,产品可以分为粉状、片状或颗粒状。

悬浮聚合法生产工艺的特点是生成的聚合物不溶于反应介质丙烯,体系粘度较低,提高了转化率,聚合物的质量分数高达 30%~35%,因而同样设备的生产能力却是溶液法的 4~5 倍;无溶剂回收、精制和凝聚等工序,工艺流程简化,基建投资小;可生产高相对分子质量的品种,成本比溶液法低。不足之处是由于不用溶剂,从聚合物中脱离残留催化剂比较困难,产品牌号少,质量均匀性较差,灰分含量较高,产品应用有一定的局限性,主要用于聚烯烃改性;聚合物为不溶于液态丙烯的悬浮粒子,使其保持悬浮状态较困难,尤其当聚合物浓度较高和出现少量凝胶时,反应釜易挂胶,甚至发生设备管道堵塞现象,产品的电绝缘性能较差。

1.1.3 气相聚合法

气相聚合法工艺包括聚合、分离净化和包装三个工序。质量分数为 60%的乙烯、35.5%的丙

烯、4.5%的乙叉降冰片烯同催化剂、氢气、氮气和炭黑一起加入流化床反应器,在50~65℃和绝对压力2.07 kPa下进行气相聚合反应。来自反应器的未反应单体经循环气压缩机压缩后进入循环气冷却器除去反应热,与新鲜原料气一起循环回反应器。从反应器排出的乙丙橡胶粉末经脱气降压后进入净化塔,用氮气脱除残留烃类。来自净化塔顶部的气体经冷凝回收乙叉降冰片烯后,用泵送回流化床反应器,生成的微粒状产品进入包装工序。

与溶液聚合法和悬浮聚合法技术相比,气相聚合法具有工艺流程短,不需要溶剂或稀释剂,几乎无三废排放,有利于生态环境保护,并且可以大幅度降低装置总投资和总生产成本等优点,不足之处是产品中含有大量的炭黑,产品通用性较差,性能不适应某些用途需要,使用范围受到限制。目前世界上虽然只有美国联碳公司一家企业采用该方法进行生产,但随着未来技术的不断完善和优化,该工艺发展前景乐观。

1.2 生产用催化剂

1.2.1 齐格勒-纳塔系列催化剂

齐格勒-纳塔系列催化剂主要包括钒、钛系列。钒系列催化剂主要是指V-Al, V-Al活化剂及V-Al载体三代催化体系,技术比较成熟。随着活性剂及高活性载体MgCl₂的引入,钒系催化剂将在乙丙橡胶工业生产中占据重要的地位。

钛系催化剂是指以TiCl₃和TiCl₄为主要成分的Ti-Al系列,其中包括可溶高反应活性的Ti-Mg高效催化剂。这类催化剂合成的乙丙橡胶结晶度几乎为零,与VOCl₃-1/2 Al₂Et₂Cl₃催化体系相比,聚合物中含有微量嵌段序列,拉伸强度高,撕裂性能优良。

1.2.2 茂金属催化剂

乙丙橡胶合成用催化剂最突出的进展是20世纪90年代开发成功茂金属催化体系。茂金属催化剂由过渡金属如锆(Zr)、钛(Ti)、铪(Hf)等和环状不饱和基团构成,通常与助催化剂甲基铝氧烷(MAO)组成催化体系使用。有普通型、桥链型和限定几何构型配位几种结构。茂金属催化乙丙共聚的基本特点是催化效率高,用量少,不用脱催化剂,共聚物的结构均匀,相对分子质量分

布较窄及化学组成较少,物理性能优异,尤其是可通过茂金属结构的改变,在较大范围内调控聚合物的微观结构,从而合成出新型链结构的乙丙共聚物,既可生产EPM,也可生产EPDM。

由美国埃克森公司开发的Exxpol茂金属催化剂一般以锆及单或双茂基、茛基及茛基为主。由MAO和Ti, Zr, Hf构成催化体系可制备高相对分子质量及低结晶度的乙丙橡胶;由含硅胶、双(茛基)二氯化物、MAO及预聚乙烯组成的催化体系可制备相对分子质量217 000的EPDM。

由杜邦陶氏弹性体公司开发的CGC催化剂,又称限定几何构型CGC催化剂,一般以IVB族过渡金属(Ti, Zr, Hf)为主,用氨基取代普通结构中的环戊二烯基,以烷基或硅烷基作桥链与另一个环戊二烯基相连接。1997年,埃克森公司用其开发的CGC催化剂,采用高温溶液聚合工艺制备高相对分子质量、高碘值、高二烯转化率的乙丙橡胶。制得的高相对分子质量EPDM的二烯质量分数大于5%。CGC催化技术的EPDM的物理性能、加工性能均超过传统技术生产的EPDM。其产品特点是产品相对分子质量分布窄,聚合物链长均一,堆积密度小,粘度高,可溶物含量低,可用硫磺硫化,其模塑成型的流动性、拉伸强度、压延成型时的成型性能以及挤出成型时的挤出速率等均优于传统EPDM。

美国尤尼罗伊尔公司开发出用于制备综合性能独特的高相对分子质量、高门尼粘度、窄聚合度分布、低玻璃化温度(T_g)及低滞后性(tanδ)的可用作胶管、胶带、模制品及掺混量大于1%的润滑油粘度调节剂及其他聚合物改性剂的乙丙橡胶催化体系。

1.2.3 LoVaCat 催化剂

DSM公司开发出用于高温溶液聚合生产EPDM的低价态均相催化剂LoVaCat催化剂,其结构类似于茂金属催化剂并具备诸多优点,但不属于茂金属范畴。LoVaCat催化剂的特点是在高温下选择性和活性较高,与MAO、烷基铝组成催化体系,能合成有特殊要求分子结构的乙丙橡胶,且可降低生产成本。

1.3 新型第三单体

为了使乙丙共聚物具有与SBR一样的快速

硫化特性,通常向乙丙共聚物中加入二烯或三烯作为第三单体,使之成为不饱和聚合物,从而生产可以快速硫化的弹性体。到目前为止,工业生产所用的第三单体主要为5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、双环戊二烯(DCPD)和1,4-己二烯(1,4-HD)。随着人们对乙丙橡胶开发和应用研究的进展,其它非共轭二烯也被用作乙丙橡胶的第三单体,引入到乙烯、丙烯的共聚合反应中,合成出具有特殊功能的新型乙丙共聚物产品。

(1)1,7-辛二烯。美国壳牌公司采用高活性立体选择催化剂,将1,7-辛二烯作为第三单体合成出具有高度无规共聚反应及良好加工性能的EPDM橡胶。

(2)6,10-二甲基-1,5,9-十三碳烯。日本三井石化公司开发出以6,10-二甲基-1,5,9-十三碳烯为第三单体,在茂金属双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆和MAO存在下制备EPDM,该品不仅硫化速度快,且具有良好的耐热、耐候及耐臭氧性能。

(3)7-甲基-1,6-辛二烯。日本JSR公司以7-甲基-1,6-辛二烯为第三单体,开发出数均相对分子质量47 000,重均相对分子质量359 000,碘值14,乙烯/丙烯比为28/71的EPDM,其硫化速度与其他产品相比明显加快。

(4)5-乙炔基-2-降冰片烯(VNB)。5-乙炔基-2-降冰片烯可作为第三单体或第四单体与乙烯、丙烯发生共聚反应,生成EPDM-VNB三元共聚物或四元共聚物。EPDM-VNB型乙丙橡胶的特点是具有比其它普通EPDM更低的粘度、更快和更全面的硫化性能,通常与普通EPDM并用,制造特殊用途的制品。如由 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 组成的催化剂体系合成的EPDM-VNB与EPDM-ENB并用,显示出极好的共硫化性。在160℃下硫化20 min,硫化胶具有良好的耐热、耐老化、耐臭氧和耐油性能。另一个重要应用领域是用于生产汽车部件。制成的刹车部件在耐热性和耐热老化性方面都得到了很明显的改善。这种EPDM-VNB弹性体的门尼粘度不超过80,100%定伸应力大于等于5 MPa,压缩永久变形(22 h,150℃)不大于25%。

此外被研究的第三单体还有1,3-丁二烯、

苯乙烯、1,8-萘二烯等,尤其是茂金属催化剂的应用为乙丙橡胶第三单体提供了更广阔的选择范围。

1.4 新产品

1.4.1 超低粘度乙丙橡胶

DSM公司开发的超低粘度乙丙橡胶系列产品的门尼粘度为6~14,粒径为2 mm,具有优良的储存稳定性,作为可硫化和不可硫化的增塑剂可降低胶料的门尼粘度,改进胶料的加工及流动性,改进胶料的表面特性,减少操作油用量。因此可改进胶料的熟化性、可萃取性以及挥发性,还可制备超高硬度橡胶制品,也可用于制造胶粘剂、密封胶剂以及用于改进优质塑料的加工性以及流动性等。

1.4.2 茂金属乙丙橡胶

美国尤尼罗伊尔公司采用不同结构的茂金属催化剂体系合成出相对分子质量和门尼粘度高、且分散指数高和玻璃化转变温度低的乙丙橡胶。采用桥链结构的茂金属催化剂体系使乙烯与丙烯共聚,制备了活性高的有规立构乙丙橡胶;采用二甲硅双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆催化剂合成出加工性、耐臭氧性、耐候性和物理性能优异的乙丙橡胶;采用乙基双(甲基茚基)二氯化锆/MAO/异丁基铝茂金属催化剂体系合成出组成分布均匀、灰分含量低的乙丙橡胶;采用限定几何构型茂金属催化剂使乙烯与丙烯、乙叉降冰片烯三元共聚,制备了具有特殊结构和性能的EPDM。

1.4.3 液体乙丙橡胶

液体乙丙橡胶粘度低,除可用于润滑油、增塑剂、预分散体的载体及屋面防水材料外,还可以制成室温硫化的膜片、密封垫及适合现场喷涂或涂抹的密封剂;也可以用过氧化物、硫黄和树脂硫化体系进行交联,其产品耐老化寿命比液体聚异戊二烯或液体聚丁二烯产品长15倍。美国尤尼罗伊尔公司采用茂金属催化剂合成的商品名为Trilene的液体EPDM同其他的弹性体如NR, BR和NBR等并用,可改善产品的耐屈挠龟裂性能,增强耐臭氧老化性能。液体EPDM还可作为一种可交联的增塑剂、加工助剂、预分散体的载体(呈软膏状或蜡状),能降低混炼温度,使混合更

加充分,但是液态 EPDM 的价格较高,是普通 EPDM 的 2~3 倍。

1.4.4 EPDM/PP 热塑性弹性体

EPDM/PP 热塑性弹性体是乙丙橡胶中最重要的复合型产品,抗冲击性能优异,具有耐候、耐臭氧、耐高温、加工简单、成本低,可以连续生产和回收利用等优点。产品主要用于汽车保险杠和仪表盘、洗衣机专用料及电线电缆专用料等。自 1982 年美国孟山都公司首次建成 EPDM/PP 热塑性弹性体热塑性弹性体生产装置以来,西欧以及东南亚等地区相继建成多套 EPDM/PP 热塑性弹性体生产装置。目前我国上海日之升公司、上海延峰饰件公司、中国石油吉林石化分公司研究院等 10 多家企业可生产 EPDM/PP 热塑性弹性体产品。

1.4.5 改性乙丙橡胶

EPDM 经过氯化后,其耐油性、粘合性、阻燃性、低温性均优于 CSM 和 CR;磺化后的 EPDM 具有优异的低温韧性及形状记忆特性,可以和其他聚合物共混,改善 PP 和尼龙制品的抗冲击特性;与丙烯腈、氯乙烯、乙烯基硅氧烷、乙烯基吡啶等单体进行接枝,可以得到性能优异的接枝共聚

物;以 EPDM 和聚乙烯为原料,配以适当硫化剂,在高剪切应力条件下将完全交联的 EPDM 剪切成 2 μm 左右颗粒分散于聚乙烯连续相中,再通过成型模具生产的汽车密封条具有弹性好、耐老化等优点。EPDM 改性的硅橡胶在耐热、耐候、压缩永久变形方面均优于普通硅橡胶,可用于汽车减震材料、发动机耐热部件和电气部件等。

1.4.6 电线电缆用 EPDM

美国埃克森公司在 EPDM 主链上引入 5-乙炔基-2-降冰片烯来代替 5-亚乙基-2-降冰片烯,不仅控制了凝胶,而且还能达到高度支化。采用此无凝胶合成法得到的 EPDM,除了具有高度长链支化的分子结构外,还具有金属残留量低,聚合物主链不饱和度低(二烯含量低),用少量的过氧化物硫化时,第三单体反应活性高,二烯含量高,电学性能与 HEX-EDPM 相当等优点,均能满足电线电缆的要求。而长链支化聚合物表现出良好的挤出加工性能,此特点尤其适用于电线电缆。

此外采用动态硫化和增容技术,还可以制备 EPDM/聚苯乙烯、EPDM/苯乙烯-丙烯腈、EPDM/NR、EPDM/乙烯-乙酸乙烯共聚物、EPDM/NBR 等共混新材料。(未完待续)

2009 年《中国橡胶》、2007~2008 年版《中国橡胶工业年鉴》征订启事

《中国橡胶》由中国橡胶工业协会主办,是中国橡胶行业具有权威性、指导性的综合类国内外正式发行期刊。2002 年和 2006 年本刊连续两届获全国石油和化工行业优秀期刊评选二等奖。主要栏目有决策参考、视点专题、市场信息、管理交流、科技资讯、外企在华、贸易摩擦、协会视窗、品牌创造、环球广角、消息传递、业界英才、先进企业、专利信息、它山之石、知识长廊等。主要面向橡胶及相关行业生产、技术、营销、管理等方面中、高级管理人员,兼顾院校师生,以及一切有志于橡胶工业发展的有识之士。

本刊为半月刊,大 16 开。逢 5 日、20 日出版,国内外公开发行。国际标准刊号:ISSN 1009—5640;国内统一刊号:CN 11—3674/TQ;国外发行代号:1455SM;国内邮发代号:82—184;定价:

每期 8 元,全年 192 元。全国各地邮局及本刊编辑部均可订阅。

2007~2008 年版《中国橡胶工业年鉴》以 2006 年内容为主,并有部分 2007 年的数据及情况分析预测,是为橡胶及相关企业规划发展、生产经营、科研开发、贸易投资等提供指导和服务的权威性文献和资料性工具书,共 20 余个栏目,资料丰富,内容详实,全书 60 万字,每本 260 元。此书由《中国橡胶》编辑部邮购。若需《年鉴》电子版请与《中国橡胶》编辑部联系。

编辑部地址:北京市朝阳区拂林路 9 号景龙国际 B 座 501 室 邮编 100107

电话:010-84928207,010-84936888 转 111

传真:010-84928207

E-mail:zgxfxb@sina.com