

聚丁二烯橡胶生产技术进展及国内市场分析

聂 颖, 燕 丰

(北京燕山石油化工公司研究院, 北京 102500)

摘要: 介绍了聚丁二烯橡胶的生产技术进展, 分析了我国聚丁二烯橡胶的生产消费现状及发展前景, 提出了今后的发展建议。

关键词: 聚丁二烯橡胶; 生产技术; 消费; 市场前景

聚丁二烯橡胶(BR)是以丁二烯为单体, 采用不同催化剂和聚合方法合成的一种聚合物, 是目前仅次于丁苯橡胶(SBR)的世界第二大通用合成橡胶。它具有弹性好、生热低、滞后损失小、抗龟裂、耐磨、耐低温、耐屈挠以及动态性能好等优点, 可与天然橡胶(NR)、氯丁橡胶(CR)以及丁腈橡胶(NBR)等并用, 在轮胎、胶带、胶管、胶鞋等橡胶制品中广泛应用。

1 BR 生产技术进展

BR 通常是由丁二烯在溶剂(如苯、甲苯、己烷或环己烷)及催化剂存在下聚合制得的。其生产技术进展主要体现在催化剂、聚合工艺的开发以及凝胶及后处理技术等几个方面。

1.1 催化剂

催化剂类型的选择与配制是 BR 生产的关键, 它决定了工艺过程、聚合速度、聚合物的微观结构及性能等。目前 BR 生产采用的催化剂主要有镍(Ni)系、钛(Ti)系、钴(Co)系、稀土钕(Nd)系以及锂(Li)系等。除锂系催化剂采用阴离子聚合外, 其余催化剂均采用配位阴离子聚合。

近年来, 人们一直在进行催化剂体系方面的研究开发工作。日本合成橡胶公司改变原有的催化体系, 镍、硼组分仍然采用环烷酸镍和三氯化硼乙醚络合物, 而铝组分改为三烷基铝和二烷基铝的混合物, 并同时加入第四组分醇类, 制得的 BR 与 NR 并用用于轮胎胎侧胶生产时, 胶料显示出优良的挤出加工性能和物理性能。宝兰山公司将 Ni-Al-B 三元催化体系中的铝组分改为复合型烷

基铝后, 制备的高顺式 BR 的微凝胶含量明显降低。韩国锦湖石化公司采用稀土钕系化合物(如己酸钕、庚酸钕、环烷酸钕等)、镍系化合物(如己酸镍、辛酸镍、环烷酸镍等)、有机铝化合物及三氯化硼化合物四组分作为催化体系, 与传统的镍系催化体系相比, 该催化体系催化活性高, 用量少, 且所得聚合物的顺式-1, 4 结构含量高。美国固特异橡胶公司在镍催化体系中加入对苯乙烯二苯胺, 对聚合物的顺式结构无影响, 同时可减少低分子物质的含量, 从而改善橡胶的加工性能。日本合成橡胶公司在催化体系中添加正丁基锂和十二烷基醇, 制得的聚合物的顺式-1, 4 结构含量为 94%~95%, 门尼粘度正常, 而聚合胶液粘度极低(50℃时为 0.08 P·s)。固特异和住友化学公司研究发现卤代酚在镍催化体系聚合中除了可以降低 BR 的相对分子质量, 还可以加宽其相对分子质量分布。青岛科技大学研究人员以正辛醇/四氯化钛改性催化剂合成了乙烯基质量分数为 45%~55%的 BR, 并将其与 BR9000 进行了对比。结果表明, 其物理性能优于 BR9000, 尤其是抗湿滑性能得到明显改善。中科院长春应用化学研究所研究人员用稀土催化剂如新癸酸钕、环烷酸钕等聚合得到的顺式结构 BR 具有良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力, 而且耐磨性能仍保持良好水平。与镍系 BR 相比, 该 BR 不仅顺式-1, 4 结构含量较高, 而且其应力-应变性能、弹性、生热、滚动阻力以及抗湿滑性能等都有优势。

催化剂的陈化方式及加入顺序对聚合反应影响很大。作为第四组分的丁二烯应在铝与镍接触

之前加入到铝剂或镍剂中,防止陈化时出现黑色沉淀,使催化剂活性丧失。陶氏化学公司也进行了类似的研究工作,先将三氟化硼乙醚络合物与三乙基铝在烃类溶剂中进行陈化,陈化温度为 $20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 $60\sim 80\text{ min}$,硼和铝的摩尔比为 $(0.8\sim 1.3):1$,然后将事先溶解在烃溶剂中的环烷酸镍加入,铝和镍的摩尔比为 $(6\sim 15):1$,且镍的烃溶液中要加入一部分丁二烯,然后使催化剂再陈化 $60\sim 80\text{ min}$ 。催化剂采取上述两步陈化方式,所得BR的凝胶含量大大降低,设备堵挂程度减轻,且通过调节硼/铝摩尔比,可以使聚合物门尼粘度的调控范围扩大到 $10\sim 140$ 。在催化剂配制方面,日本合成橡胶公司研究发现加入微量水或其它极性有机溶剂,可提高催化剂的活性并可以调节相对分子质量。固特异公司研究发现将催化剂F组分单独加入聚合釜可明显提高丁二烯的转化率。

青岛科技大学研究人员对 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BF}_3\cdot\text{OEt}_2(\text{Ni-Al-B})$ 体系催化丁二烯合成顺式BR进行了研究。与一般将催化剂组分及少许丁二烯陈化不同,研究中将催化剂组分依次加入装有要反应的丁二烯单体的试管中,在室温下陈化一段时间,考察催化剂陈化对不同聚合温度下凝胶含量及粘度的影响。结果表明,该陈化方法可以得到凝胶含量低于 0.1% (质量分数)的顺式BR,其粘度为 $173.21\sim 303.03\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

目前在镍系BR制备过程中,普遍采用在溶剂或单体中加水的方法来提高催化剂的聚合活性。北京燕山石油化工公司将水作为催化剂组分,参与催化剂活性种的制备,省去了原有聚合体系的加水工序,既提高了催化剂的利用率和结合活性,又可灵活地调节聚合物的门尼粘度及相对分子质量。

1.2 聚合反应工艺

目前,BR的聚合反应工艺主要有溶液法、本体法和气相法3种。

1.2.1 溶液聚合工艺

在溶液聚合制备BR过程中,从胶浆中脱除溶剂及其回收精制需要消耗大量的能量。为了降低生产能耗,人们围绕提高聚合温度和转化率以

及改变溶剂体系等开展了大量的研究工作。

德国VEB公司采用 $\text{AlEt}_3/\text{NiOEt}/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 催化体系,以甲苯为溶剂,添加辛酸锌、环辛二烯、2-乙基己酸等,可将转化率提高到 $95\%\sim 99.5\%$ 。固特异公司、费尔斯通公司和日本合成橡胶公司通过采取不同的技术措施将单体质量分数分别提高到 22% 、 26% 和 50% 。美国Litwin公司开发出一种更有效地利用工艺系统热能的热泵系统,用在以甲苯为溶剂的BR生产工艺中,可以充分利用凝聚塔顶由水和甲苯组成的混合蒸汽和胶液浓缩工序闪蒸罐顶的甲苯蒸气。

固特异公司的三元镍系催化聚合体系加入非水相分散剂(羧基化乙丙三元共聚物),反应体系由均相体系变为高度分散的非水均相体系,从而使体系粘度显著降低,胶液混合及热量传递条件得到改善,聚合产物用离心沉淀或真空转鼓过滤法回收,省去了传统的凝聚后处理过程,节省了大量的蒸气。

1.2.2 本体聚合工艺

本体聚合工艺的优点是反应速度比溶液聚合快,不需要凝聚、脱水及溶剂回收工艺,生产流程大为简化。多年来,美国飞利浦斯公司、固特异公司、意大利埃尼弹性体公司以及我国锦州石油化工公司等一直致力于丁二烯本体聚合工艺的研究,催化剂涉及钛系、锂系、镍系以及稀土钕系等,其中镍系和稀土钕系催化剂的应用已经通过中试。由于在本体聚合过程中,随着转化率的提高,体系粘度将急剧上升,使搅拌、传热、混合过程变得十分复杂,因此本体聚合工艺重点要解决的问题是开发合适的反应器,以达到在无需大幅度增大搅拌功率的前提下,尽量强化传热和混合效果,获得高品质的聚合物。目前所用的本体聚合反应器主要有立式、塔式、卧式和管式等几种形式。

美国固特异公司开发出的镍系丁二烯本体聚合技术是使用自清式螺杆挤出机作为反应器,采用丁二烯内蒸吸热的制冷方式,反应时间 $8\sim 12\text{ min}$,丁二烯转化率可以达到 $60\%\sim 100\%$,所得产物相对分子质量较均匀,凝胶含量低,顺式-1,4-结构质量分数达 98% ,物理性能与溶液法的镍系BR相同。

中国石油化工集团公司与浙江大学合作开发出一种用于本体聚合的反应器。该反应器首先通过双螺杆带与异型锚两种搅拌桨的组合使反应物料在各种液位及粘度条件下都能充分混合,其次是在异构锚与反应器底部的间隙处设置了内冷盘管,以提高传热能力。

本体聚合法具有工艺简单、操作方便、能耗低、投资少、成本低等优点,但是由于丁二烯本体聚合反应速度非常快,聚丁二烯不溶于丁二烯单体,且反应物料粘度太高,因此,与溶液聚合工艺相比,本体聚合工业化生产仍有许多亟待解决的聚合反应工程问题,如催化剂的分散、物料的搅拌与输送、聚合热的导出等,因此其在近期内还不太可能取代溶液聚合工艺。

1.2.3 气相聚合工艺

丁二烯气相聚合工艺研究始于 20 世纪 90 年代,与传统的溶液聚合法相比,气相聚合反应属气-固反应,无需使用大量溶剂,所以在工艺上可以省掉聚合物的凝聚和溶剂回收系统,在节约投资和操作费用的同时,也可以降低对环境的污染。因此,气相法丁二烯聚合工艺的开发一直是人们努力的方向。美国联合碳化物公司近几年对该工艺的研究比较活跃,涉及不同的催化剂体系,如钴系、锂系、镍系以及稀土等。北京燕山石化公司和浙江大学合作开发的丁二烯气相聚合稀土催化体系的组成及其制备方法获得专利,所用催化体系为稀土钕系。浙江大学对丁二烯气相聚合动力学进行了研究,实验所用催化体系为负载型稀土催化体系,主催化剂为钕化合物,助催化剂为烷基铝,载体为硅胶。实验采用催化剂一次性加入,丁二烯气体连续进料的半连续恒压聚合方式。实验结果表明,在丁二烯气相聚合反应中,反应初期聚合速度快,随着反应的进行而衰减变慢。在一定的温度范围内,随着温度的升高,聚合速度加快。虽然气相聚合工艺在乙丙橡胶生产中已经实现了工业化,但是由于以丁二烯为单体的气相聚合工艺仍存在一些技术难题,因此目前该工艺仍处于中试阶段,离工业化生产还存在一定的距离。

1.3 凝聚及后处理工艺

传统的溶液聚合 BR 生产工艺的凝聚过程存

在蒸汽消耗量高,后处理流程长、能耗大等问题。长期以来,国内外针对降低能耗的问题进行了不间断的研究。

目前,在凝聚工艺段,国外一般采用多釜凝聚,国内则一般采用两釜凝聚,蒸汽用量大。近年来,国外不少厂家对凝聚釜的内构件进行了改进。日本宇部兴产公司研制出一种高效喷嘴,从其宽 $0.3 \sim 4 \text{ mm}$ 的环隙中喷出线速度高达 $200 \sim 300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的过热蒸汽,与从直径 $2 \sim 5 \text{ mm}$ 圆孔中喷出的胶液相遇并将其切割,凝聚后胶粒粒径为 $4 \sim 6 \text{ mm}$,远小于采用普通喷嘴生产的 $20 \sim 50 \text{ mm}$ 的胶粒粒径。拜耳公司开发了伸缩式喷嘴,通过压力传感器、控制器和移动装置的作用,可自动或手动调节喷出的中空胶液环流厚度 ($0.1 \sim 5 \text{ mm}$),胶液与中心管喷出的 150°C 蒸汽相遇而凝聚成粒径小而均匀的胶粒。

日本合成橡胶公司开发成功一种乳化汽提工艺,其特点是先用由非离子型表面活性剂(如聚乙二醇芳烷基醚)与通式为 $\text{R}(\text{OC}_3\text{H}_7)_n\text{OP}(\text{OH})_2\text{O}$ 的磷酸酯组成的复合型分散剂以及蒸汽和热水在一般机械混合装置中使胶液乳化,然后乳化胶液喷入凝聚釜上部空间,喷嘴高出釜内液面 $0.5 \sim 2.0 \text{ m}$,经乳化处理后只用一台凝聚釜就可以达到溶剂含量小于 1% ,凝聚胶粒粒径 $5 \sim 10 \text{ mm}$,且不互粘的满意结果,而采用常规汽提工艺时,胶粒粒径则为 $20 \sim 40 \text{ mm}$,并有互粘现象。

日本宇部兴产公司提出一种 BR 胶液后处理新工艺,其原理是基于 BR 胶液在临界温度以上可分成两相的性质。这一新工艺既可消除因闪蒸提浓、粘度升高而导致脱挥效果不佳的缺点,又可大幅度降低后处理能耗。

由于螺杆挤压可直接实现胶液中溶剂与橡胶相的分离,具有节能和有效脱除溶剂及残余挥发的优点,因此螺杆挤压直接脱溶剂工艺也是近年来研发的重点。日本合成橡胶公司开发出一种用于橡胶后处理的双螺杆挤出工艺,该工艺的特点是胶液在进入螺杆挤压机之前,先进行脱水,然后再进入挤压机的干燥区,逐渐加压加热,使聚合物内的水分蒸发、干燥,从而使生产能耗大大降低。北京燕山石油化工公司在 BR 中试装置上采用三阶真空排气式单螺杆挤压机进行了直接脱挥

工艺的研究,真空排气式单螺杆挤压机的处理量为 $2.4 \sim 4.5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$,挥发分含量可降低到 $0.1\% \sim 0.5\%$ 。齐鲁石化公司 BR 回收工艺优化改造为三塔(脱水塔、丁二烯塔和脱重塔)流程,使回收系统能耗降低了 10.64% ,取得了明显的经济效益。另外,将热泵装置用于凝聚釜顶废热的回收,可使凝聚釜蒸汽消耗降低约 30% 。

北京燕山石油化工公司合成橡胶厂和上海高桥石油化工公司已经在 BR 工业生产中使用热泵技术,并取得了很好的节能效果。

2 我国 BR 市场分析

2.1 生产现状

自 1971 年北京燕山石油化工公司合成橡胶厂建成投产了我国第一套镍系 BR 生产装置以来,我国 BR 的生产发展较快。截止到 2008 年年底,我国 BR 生产厂有 8 家,年总生产能力为 53.8 万 t,约占世界 BR 总生产能力的 15.5% ,是仅次于美国的世界第二大 BR 生产国,其中中国石油化工集团公司的生产装置有 5 套,年总生产能力为 37.8 万 t,占全国 BR 总生产能力的 70.3% ;中国石化集团公司的生产厂家有 3 家,年总生产能力为 16 万 t,占全国总生产能力的 29.7% 。其中中国石化高桥石油化工公司是目前我国最大的 BR 生产厂家,生产能力为 17.8 万 t,占国内总生产能力的 33.1% 。其次是中国石化北京燕山石油化工公司,生产能力为 12 万 t,占总生产能力的 22.3% 。其他生产厂家还有中国石化齐鲁石油化工公司(年生产能力 4 万 t)、中国石化集团巴陵石化有限公司(年生产能力 3 万 t)、中国石油锦州石化分公司(年生产能力 5 万 t)、中国石油独山子石化分公司(年生产能力 3.5 万 t)、中国石油大庆石油化工总厂(年生产能力 8 万 t)以及中国石化茂名石油化工公司(年生产能力 1 万 t)。除中国石化茂名石油化工公司和中国石化高桥石油化工公司新建的低顺式 BR 生产装置采用引进的自比利时 Fina 公司和日本三井化学公司的技术外,其余均采用国内生产工艺。中国台湾合成橡胶公司计划在江苏南通新建一套年产 5 万 t 高顺式 BR 生产装置,中国石油天然气集团公司计划在四川乙烯工程中建设年产 15 万 t BR 生产装置,

预计到 2011 年,我国 BR 的总生产能力将达到约 74 万 t。

随着生产能力的不断扩大,近年来,我国 BR 的产量也不断增加。2002 年我国 BR 的产量为 34.12 万 t,2006 年达到 44.62 万 t,2007 年达到 48.1 万 t,同比增长 7.8% ;2008 年 1~10 月份 BR 产量为 36.4 万 t,同比增长 2.1% 。

2.2 进出口情况

近年来,我国 BR 每年都有一定的进口,且进口量呈不断增长之趋势。2001 年我国 BR 的进口量为 5.72 万 t,2006 年达到 15.33 万 t,2007 年增加到 21.95 万 t,同比增长 43.2% ,占国内总消费量的 32% ;2008 年 1~10 月份进口量为 17.41 万 t,同比减少 3.1% 。

在进口的同时,我国 BR 产品也有一定的出口。2001 年出口量为 6.98 万 t,创历史最高记录,出口量占国内总产量的 20.89% ;2005 年出口量为 3.65 万 t,2006 年为 2.32 万 t,2007 年为 1.47 万 t,同比减少 36.6% ;2008 年 1~10 月的出口量为 1.67 万 t,同比增长 29.5% 。

2.3 消费现状及发展前景

随着我国轮胎等工业的不断发展,对 BR 的需求量逐年增加。2002 年我国 BR 的表观消费量为 37.71 万 t,2005 年达到 47.44 万 t,2007 年进一步增加到 68.58 万 t,比 2006 年增长 19% ;2008 年 1~10 月表观消费量达到 52.14 万 t。

我国 BR 主要用于轮胎、制鞋以及高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和 ABS 树脂的改性等方面。2007 年我国 BR 的消费结构为轮胎制造业方面对 BR 的需求量占总需求量的 70.3% ,制鞋业方面的需求量占 11% ,HIPS 和 ABS 树脂等塑料改性方面的需求量占 8.8% ,胶管、胶带方面的需求量占 7.3% ,其他方面的需求量占 2.6% 。预计 2007~2012 年,我国 BR 的需求量将以年均约 $6.8\% \sim 7.9\%$ 的速度增长,到 2012 年总需求量将达到约 95 万~100 万 t。

3 结语

新型催化剂、改性技术、相对分子质量控制技术等不断开发,有利地促进了 BR 的发展。与传统的溶液聚合法相比,气相聚合法无需大量溶

剂存在,在工艺上可以省掉聚合物的凝聚和溶剂回收系统,既降低了投资和操作成本,也可以减轻对环境的污染。因此,气相法丁二烯聚合工艺的开发是重点研究方向。

目前,虽然我国 BR 的生产能力仅次于美国,位居世界第二位,但产品主要是通用镍系 BR 产品,低顺式、充油以及稀土 BR 的产量很少,不能满足国内实际生产的需求,仍需要进口。目前除中国石化北京燕山石油化工公司和中国石化上海高桥石油化工公司的 BR 年生产能力达到 10 万 t 以上,其余大多数企业的年生产能力为 3 万~5 万 t,难以发挥规模效益,市场竞争力差。另外,产品应用范围主要集中在轮胎领域,非轮胎领域的用量较小。因此,建议如下。

1. 进一步优化现有镍系 BR 生产催化体系和工艺条件,开发新型聚合釜及新型搅拌器,开发直接干燥技术,用单一溶剂代替混合溶剂,实现全过

程及品种牌号切换的 TDC 控制,从而降低物耗和能耗,提高产品的内在质量,继续保持我国镍系 BR 在世界上的领先地位。

2. 加快新技术的研究和开发。大力开展锂系、钨系催化剂的研究和开发,重点研究采用改性技术合成高性能 BR 以满足高性能轮胎的要求,研究气相或液相聚合生产 BR 的新技术。

3. 积极开发稀土 BR、不同门尼粘度和充油量的 BR、用于塑料改性及制造高尔夫球的高顺式 BR 和充环烷油的非污染型充油 BR;同时,开辟 BR 在非轮胎制品领域的应用,加大 BR 在工程机械轮胎、农业轮胎中的使用比例,占领塑料改性用 BR 市场;开发氯化、环氧化、羧化、卤磺化改性等 BR 新产品,进一步扩大 BR 的用量,使我国 BR 行业健康、稳步、快速发展。

参考文献:略

锦湖公司成功研发 15 系列低断面轮胎

锦湖轮胎公司日前宣布,已经成功研发出全球首款最低断面高宽比的轮胎——ECSTA 15 系列 ECSTA SPT 385/15ZR22 轮胎(如图 1 所示)。



图 1 ECSTA SPT 385/15ZR22 轮胎

断面高宽比越低的轮胎操控性和驾驶动感性越好。锦湖公司在低断面轮胎技术领域一直走在

世界前列,2006 年率先成功开发出全球第一款 20 系列轮胎,得到汽车厂商、轮胎经销商以及媒体的广泛关注。

此次锦湖公司采用了先进的电脑模拟技术研发 ECSTA 15 系列轮胎。该系列轮胎专用于道奇 VIPER、法拉利 F430、雪佛兰 CORVETTE Z06 等顶级跑车的改装升级,能承受 500 马力以上的引擎强力,是操控性能和安全性能最大化的高科技产品。该系列轮胎采用高强度钢化帘线实现半独立防爆功能,即使行驶中被扎也能实现有效辅助正常行驶,从而大大提高了驾驶安全性。

继以自创技术研发出全球首款芳香轮胎 Ecsta Aroma、彩色飘移轮胎,韩国轮胎行业第一款跑气保用轮胎、X-SPEED 超高速轮胎等高科技产品之后,锦湖公司此次以 15 系列轮胎攻占高端轮胎市场,继续致力于满足消费者的多样化需求和增加选择性环保安全技术产品的开发。锦湖公司也将以此保持高科技领先地位,积极攻占北美和欧洲的顶级跑车和名车改装市场,以保障高收益。

陈维芳