

溶聚丁苯橡胶生产和市场分析

马建江,李 洪

(中国石油独山子石化分公司,新疆 独山子 833600)

摘要:白炭黑补强体系的应用和轮胎安全节能法规的推出促进了轮胎工业对溶聚丁苯橡胶(SSBR)的需求。简介国内外SSBR的生产情况、世界主要SSBR生产商在我国推广的产品牌号、我国2家SSBR企业中国石化上海高桥分公司和中国石油独山子石化分公司的SSBR产品牌号,以及我国市场主流应用的SSBR牌号。

关键词:溶聚丁苯橡胶;生产能力;产量;牌号;白炭黑;轮胎法规

滚动阻力、抗湿滑性及耐磨性被称为轮胎性能的“魔鬼三角”,为实现这3种性能的平衡,人们十分重视新型生胶(如集成橡胶)和骨架材料(如芳纶)的应用。近年来,美国、日本和西欧地区轮胎生产商在轿车轮胎胎面胶中较大比例使用溶聚丁苯橡胶(SSBR),我国轮胎企业也越来越广泛地应用SSBR。随着世界环保法规的频频出台,人们对轮胎性能的要求不断提高,SSBR显示出越来越强的生命力和持续成长性。

1 轮胎工业对SSBR的需求动力

1.1 白炭黑补强体系

20世纪90年代以来,轮胎工业总的发展趋势仍然是进一步提高子午化、扁平化、无内胎化和高速度级别化水平。随着世界各国汽车燃料消耗和节能法规的日益完善,对环保和节能越来越重视,各种节能轮胎、低滚动阻力轮胎和绿色轮胎相继问世。20世纪90年代发现,如果用硅烷处理过的白炭黑取代传统炭黑作为轮胎胎面胶的补强材料,轮胎滚动阻力会明显减小。同时由于白炭黑含有亲水性基团,在补强体系中能够大大提高轮胎的湿抓着力。与炭黑胎面胶相比,白炭黑胎面胶变形小,因此滞后损失小,轮胎生热低。另一方面,普通炭黑由芳烃类物质组成,会对环境造成

污染,而白炭黑则环保性好。由于乳聚丁苯橡胶(ESBR)在聚合过程中加入了表面活性剂,这些物质会对白炭黑表面起到屏蔽作用,使白炭黑性能下降;而SSBR杂质少,与白炭黑相容性好,因此在白炭黑补强体系中,SSBR是一个比较好的选择。

1.2 轮胎安全节能法规

目前,美国和欧盟针对轮胎安全节能主要有3条法规:一是美国国家高速公路安全管理局(NHTSA)公布的轮胎燃油效率法规,二是欧盟轮胎标签法规EC1222/2009,三是欧盟一般机动车辆安全法规EC661/2009。2010年NHTSA公布了轮胎燃油效率法规,该法规定所有轮胎生产商都必须在该法规公布的12个月内,对替换轮胎按燃油效率(滚动阻力)、安全性(牵引力)和耐久性(磨损)进行分级,并在轮胎的显著位置进行标识。欧盟轮胎标签法规EC1222/2009规定了未来3年内所有出口欧盟的轮胎都要在标签上标注轮胎关键参数:燃料效率级别、湿抓着性能以及外部滚动噪声。欧盟一般机动车辆安全法规EC661/2009对轮胎的滚动阻力、轮胎气压监测、湿抓着性提出了最低要求。这2个法规将于2012年11月开始正式执行。这些轮胎法规的出台都必将推动SSBR的市场应用。

2 国内外 SSBR 供需概况

2.1 世界 SSBR 生产能力

根据世界合成橡胶生产者协会(IISRP)

统计,2009年世界SSBR的总生产能力已达到106.8万t,近年来世界SSBR生产能力见表1。

表1 近年来世界SSBR的年生产能力

万t

地区	2005年	2006年	2007年	2008年	2009年
欧洲	11.9	17.2	15.2	17.1	27.2
北美	34.0	34.0	42.0	42.0	42.0
拉丁美洲	7.0	6.5	7.0	8.0	8.0
亚太地区	16.0	26.5	25.7	29.7	28.7
中东和非洲	1.8	3.5	0.6	0.8	0.9
合计	70.7	87.7	90.5	97.6	106.8

注:数据来自 IISRP。

2005—2009年世界SSBR的年产能增长了51%,年均增长率为12.8%。2009年世界SSBR产能占丁苯橡胶(SBR)产能的20.3%。目前世界ESBR、聚丁二烯橡胶(BR)、SSBR的产能比例约为4:3:1。

2.2 我国 SSBR 生产能力及生产情况

我国主要有中国石化北京燕山分公司(简称燕山石化)、中国石化茂名石化分公司(简称茂名石化)、中国石化上海高桥分公司(简称高桥石化)、中国石油独山子石化分公司(简称独山子石

化)4家企业生产SSBR。

近年来我国SSBR生产能力见表2。可以看出,我国目前SSBR年生产能力已达20.2万t,占世界SSBR总产能的19%。但近几年来,只有高桥石化和独山子石化有产品投放市场,2010年这2家企业共生产了SSBR约3.1万t。近年来我国SSBR产量见表3。

2010年我国SSBR消费量为6万~7万t,进口量3万~4万t,进口产品牌号主要以国外公司产品为主,用户主要是外资企业。

表2 近年来我国SSBR的年生产能力

万t

公司	2006年	2007年	2008年	2009年	2010年
燕山石化	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
茂名石化	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
高桥石化	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
独山子石化	0	0	0	10	10
合计	10.2	10.2	10.2	20.2	20.2

注:数据来自合成橡胶工业协会。

表3 近年来我国SSBR产量

万t

公司	2008年	2009年	2010年
燕山石化	0	0	0
茂名石化	0	0	0
高桥石化	3.2	2.4	2.5
独山子石化	0	0	0.6
合计	3.2	2.4	3.1

注:数据根据合成橡胶工业协会统计并参考实际情况修正。

3 世界主要 SSBR 生产商在我国推广的产品牌号

法国拜耳弹性体公司(Bayer Elastomers)从2005年起就在我国推广SSBR和稀土BR,近年来该公司SSBR应用较多的是VSL5025-2牌号产品,VSL5525-2 HM高门尼黏度牌号产品综合性能较好,应用较为广泛,目前VSL2438-2 HM牌号产品也正在推广之中。

日本旭化成公司(Asahi Kasei Co.)在我国主要供应日资企业产品,该公司产品特点结合苯乙烯含量为30%~40%,乙烯基含量为30%~40%,适合制造V级以上高速轮胎,其中充环保芳烃油的Tufdene 3830和Tufdene 3835牌号产品应用较为广泛。

美国费尔斯通合成橡胶和胶乳公司(Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.)目前在我国推广的SSBR有12个牌号产品,但常用的只有4个。756和763B牌号产品应用较多,其结合苯

乙烯和乙烯基含量基本都在30%~40%之间,结构与SBR1721相似。该公司产品的特点是用环烷油作填充油。

美国陶氏化学公司(Dow Chemical Company)在我国推广的SSBR主要有3个牌号产品,其中SE SLR 4630用量较大。

日本瑞翁公司(Nippon Zeon Co., Ltd.)的产品在我国推广较少,但是也有应用。

在我国销售的国外SSBR牌号见表4。表中TDAE为环保芳烃油,DAE为芳烃油。

表4 在我国销售的国外SSBR牌号

产品牌号	门尼黏度 [ML(1+4)100 °C]	结合苯乙烯含量/%	乙烯基含量/%	充油情况
法国拜耳弹性体公司				
VSL5025-0 HM	65	25	55	非充油
VSL5025-2	47	25	50	37.5份TDAE
VSL5525-2 HM	62	25	55	37.5份TDAE
VSL5228-2	50	28	52	37.5份TDAE
VSL2438-2 HM	80	38	24	37.5份TDAE
日本旭化成公司				
Tufdene 3330	65	31	30	37.5份DAE
Tufdene 3830	65	33	34	37.5份TDAE
Tufdene 3335	55	35	33	37.5份油
Tufdene 3835	53	35.5	40	37.5份TDAE
Tufdene 4350	43	39	37	55份油
Tufdene 1834	42.5	17	13	
美国费尔斯通合成橡胶和胶乳公司				
756	57	33.5	30	37.5份DAE
763B	59	40.5	38.5	37.5份高黏度环烷油
738	74	20	58	高黏度环烷油
711	70	18	12	高黏度环烷油
美国陶氏化学公司				
SE SLR 6430	65	40	24	TDAE
SE SLR 4630	55	25	63	TDAE
日本瑞翁公司				
NS116S	45	20	63	
NS210	45	20	35	

4 我国SSBR生产企业及产品牌号

4.1 高桥石化

高桥石化引进日本旭化成专利技术,目前共有3条生产线:其中1条生产牌号A55AE低顺式

BR(LCBR);1条可切换生产A35AE,A50RE,A35R 3个牌号LCBR产品和牌号T2003非充油SSBR产品;另1条生产T1534和T2530 2个牌号充油SSBR产品。在上述7个牌号产品中,有3个SSBR牌号产品。其中,T2003主要用于制鞋,

T1534 和 T2530 主要用于轮胎胎面胶, T2530 在现有胎面胶中可以替代 ESR1712。高桥石化 3 个牌号 SSBR 产品的性质见表 5。

4.2 独山子石化

独山子石化 SSBR 装置全套技术为意大利 Polimeri Europa 公司(简称 PE 公司)连续法

表 5 高桥石化 SSBR 产品性质

项 目	T2003	T1534	T2530
门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	33	45	40
苯乙烯含量/%	25	18	25
乙烯基含量/%	13	13	11~13
填充油情况	—	27 份 DAE	27 份 DAE

表 6 独山子石化 SSBR 牌号

产品牌号	门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	结合苯乙烯含量/%	乙烯基含量/%	充油情况
SOL RC 2557A	49~59	25.0	53~61	38.6 份 DAE
SOL RC 2564A	45~55	25.0	60~68	38.6 份 DAE
SOL R 72613	55~65	25.0	60~68	非充油
SOL R 72606	40~50	25.0	63~71	38.6 份 TDAE
SOL R 74509	40~50	40.0	50~56	非充油
SOL R 72301	50~60	25.0	33~35	非充油
SOL R 1204	51~61	25.0	30	非充油
SOL R 1206	29~37	25.0	30	非充油
SOL R 1205	45~60	26.5	9~11	非充油

5 我国市场主流应用的 SSBR 牌号

目前 SSBR 主要应用在胎面胶中,在橡胶制品和制鞋领域亦有应用。由于国产 SSBR 性能与产品性能要求有所差距,再加上供货不够及时,因此外资企业主要使用国外产品。目前我国内资企业还没有大量使用 SSBR,但随着国际环保法规的频频出台,SSBR 的用量会逐步增大。

研究表明:结合苯乙烯含量小于 25%、同时乙烯基含量大于 50% 的 SSBR,虽然在滚动阻力和耐磨性方面没有明显的改善,但综合性能较好,近几年应用较为广泛;结合苯乙烯含量大于 40% 或乙烯基含量大于 60% 的 SSBR,其特点是硬度高、拉伸强度高、玻璃化温度高、抗湿滑性好、一般用于高硬度、高玻璃化温度的胶料中,如突出抗湿滑性的赛车轮胎胎面胶。

及间歇法 SSBR/LCBR/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)专利技术,该技术主要特点是产品结构可通过调整生产工艺条件而得到严格控制。此装置可生产 9 个牌号 SSBR 产品。其中,1000 线(连续法生产线)可生产线形牌号产品。

2009 年 11 月和 2010 年 5 月,1000 线试生产了 SOL RC 2557A 牌号产品,累计生产时间为 1 个半月,生产较为平稳,产品质量符合 PE 公司同牌号产品指标。通过这 2 次生产,1000 线的生产能力得到检验,目前装置可稳定生产出合格的 SSBR 产品。独山子石化 SSBR 产品牌号见表 6,其中包括 3 个充油牌号产品。

在轮胎中应用的 SSBR,一般结合苯乙烯含量为 20%~40%,乙烯基含量为 20%~50%。市场应用产品主要集中在结合苯乙烯含量为 25%~40%、乙烯基含量为 30%~60% 的产品,主要分为以下 3 大类。

(1)通用型牌号产品,结合苯乙烯含量在 25% 左右,乙烯基含量为 50%~60%。代表性的产品牌号有 VSL5025-2, VSL5525-2 HM, SOL RC 2557A。这些产品主要用于冬季轮胎、高速轮胎(高性能轮胎),目前普遍市场接受程度较高。

(2)结合苯乙烯含量为 30%~35%、乙烯基含量为 30%~40% 的产品。代表性的产品牌号是 Tufdene 3830 和 3835,其主要用于高速轮胎中。

(3)高抗湿滑性牌号产品,主要特点是结合苯乙烯含量在 40% 左右,乙烯基含量为 20%~40%。代表性的产品牌号有 SE SLR 6430 和

VSL2438-2 HM,主要用于对抗湿滑性能要求较高的高速轮胎中。

6 结语

SSBR 目前在国外应用较为普遍,国内独资企业主要应用国外进口产品,国内部分企业也开始

应用。目前我国市场主流应用的 SSBR 产品为结合苯乙烯含量 25%左右、乙烯基含量 50%~60%的通用型产品;结合苯乙烯含量为 30%~35%、乙烯基含量为 30%~40%的高速轮胎用产品;结合苯乙烯含量 40%左右、乙烯基含量为 20%~40%的高抗湿滑性产品。

行业动态

吉林石化提速合成橡胶产业创新步伐

2011年4月24日,中国石油吉林石化公司年产 200 t 乙丙橡胶中试装置的 100# 和 200# 单元顺利完成己烷试车,300# 和 400# 单元顺利完成物料试车,至此工艺流程全部贯通,标志着采用自主技术的该项目已进入实质性科技攻关阶段。

近年来,我国合成橡胶需求量逐年攀升,但国内自给量仅在 60%左右,市场供应量存在巨大缺口,尤其乙丙橡胶、异戊橡胶等品种,国内产品所占市场份额不足 10%,严重制约了国内下游行业的快速发展。作为国内重要的合成橡胶生产企业,吉林石化在合成橡胶研发技术等方面具有得天独厚的优势,按照“人无我有、人有我特”的战略构想,加快技术成果转化,大力实施技术攻关,全力打造综合实力强的合成橡胶生产、研发基地,为提升我国合成橡胶竞争力提供保证。

吉林石化作为目前我国唯一的乙丙橡胶生产基地,产能低、产品牌号少、应用领域窄等矛盾日益突出,已不能满足我国快速发展的汽车部件、防水卷材、电线电缆等行业对乙丙橡胶的需求,尤其是应用于高端密封条等方面的产品还是空白。为此公司组织技术人员攻关,加快新牌号产品的研发步伐以及年产 5 万 t 乙丙橡胶工艺包的开发,目前已成功开发出 11 个牌号乙丙橡胶新产品,年产能达到 7 万 t,形成了三元和二元系列优势产品。B 线技术改造正在加紧实施,将实现差别化发展和产能双提升。届时将打破国外对高端产品的技术封锁,扩大市场份额,提升我国在乙丙橡胶市场上的话语权。

多年来丁苯橡胶一直是吉林石化的拳头产品,极具竞争力,科研人员在引进、吸收、再创新的

基础上,成功研发了“快速高转化率乳聚丁苯橡胶新技术”,并在“十一五”期间实现了工业化,年产能达到 14 万 t。但是随着“N-亚硝酸胺生成物——欧盟化学法规 TRGS552”等国际环保法规的出台,丁苯橡胶的出口和使用受到了严格限制,拳头产品同样面临严峻的考验,因此研发环保型丁苯橡胶成为抢占市场的关键环节。通过不懈努力,刻苦攻关,2010 年吉林石化成功研发出环保型丁苯橡胶 1500E 并实现工业化生产,1502E 工业化生产也已进入倒计时,成功打破了西方国家的环保壁垒,为下游轮胎产品走向国门奠定了基础。同时丁苯橡胶产品的高端化工作正在紧锣密鼓的推进,充油橡胶和纳米橡胶的研发已经起步,届时将成为吉林石化新的效益增长点。

异戊橡胶是吉林石化着力推进的第 3 个合成橡胶品种。我国天然橡胶产品自给率远低于国际公认的 30%的安全保障线,对外依存度大。异戊橡胶和天然橡胶结构接近,是天然橡胶的最佳替代品。目前,吉林石化千吨级异戊橡胶中试装置建设正在紧张进行中,工艺包研发稳步实施,异戊橡胶产业化指日可待。据悉,吉林石化首开全世界稀土催化体系异戊橡胶生产技术的先河,与国外技术相比,具有催化剂活性高、用量小、体系均匀、加工性能优良、三废排放量小等优点。中国石油化工集团公司将吉林石化定位为东北三省 C₃ 集聚加工基地,为异戊橡胶产业化提供了充足的异戊二烯原料保证。目前,吉林石化正在集结技术力量,提速异戊二烯产业化进程,一套 C₃ 综合利用的全产业链将诞生,为吉林石化打造千亿元级产业基地提供可靠支持。张晓君 杨春雨