

丁腈橡胶应用研究与市场分析

萧 楠

1 开发与应用

丁腈橡胶(简称 NBR)是由丁二烯和丙烯腈单体聚合的共聚物。因耐油、耐苯、耐热性能和物理机械性能优异,已经成为耐油橡胶制品的标准弹性体,广泛应用于汽车、航空航天、石油化工、纺织、电线电缆、印刷和食品包装等领域。

由于 NBR 有卓越的耐汽油、柴油及其他燃料油的性能,在汽车发动机零部件方面用量最大,主要用于耐油胶管油封、薄膜件和控制流量软管等,其消耗量约占总消费量的 50%;另外在电线电缆、胶粘剂、印刷用耐油胶板、印刷胶辊、箱包制品等产品中应用。NBR 与其他材料共混改性的弹性体品种众多,用途广泛,其中 NBR/聚氯乙烯(PVC)共混胶用途最广,主要应用于电线电缆行业,在海底电缆领域对乙丙橡胶(EDPM)/聚丙烯有较强的竞争力,目前国内有近万家电线电缆企业,每年 NBR/PVC 消耗量很大,另外该共混胶还可以用于油管 and 燃油管外层胶、汽车防水密封件、汽车模压零件、发泡绝热层、胶圈、防护涂层等方面。

为了使 NBR 性能符合不同用途制品的要求,国外相继开发出具有特殊性能的 NBR 新品种,如氢化丁腈橡胶(HNBR)、粉末丁腈橡胶(PNBR)、羧基(XNBR)丁腈橡胶、液体羧基丁腈橡胶等,使得 NBR 产品系列化、功能化、高档化。

1.1 新品种

氢化丁腈橡胶(HNBR),与传统的 NBR 相比,不仅具有 NBR 的耐油、耐磨性能,而且具有优异的耐热、耐氧化和耐化学药品性能,在许多方面取代了氟橡胶或其他特种橡胶,主要应用于油田、汽车等工业领域。HNBR 工业化制备主要为溶液加氢法。首先将 NBR 粉碎,然后溶于适宜溶剂中,于高温、高压反应器中,在贵金属催化剂作用下与氢气反应。其中催化剂是关键,目前已

开发的加氢催化剂有钨、铈、钕等Ⅷ族贵金属元素的均相配位催化剂和非均相载体催化剂。目前国内兰化公司开发的铈系催化剂溶液法均相催化氢化技术,用离子交换树脂脱除残余催化剂,已申请国家专利,并建设年生产能力为 15t 的中试装置;吉化公司研究用乙酸钨均相络合催化剂高压氢化反应,产品也基本达到国际水平。近年来国外加快 NBR 乳液加氢法技术开发,美国固特异公司在胍(或其水合物)、硫酸铜、氧或过氧化氢及其他助剂作用下,在 40~70℃、常压下使 NBR 胶乳氢化;另外国外 Oline、JSR 等公司也相继开发出乳液加氢法技术,NBR 的乳液加氢尚处于实验室研究阶段,但是这种方法不仅保留了溶液法 HNBR 的优异性能,而且其应用范围可扩大到相关的胶乳,同时生产成本大为下降,成为今后的发展方向。

粉末丁腈橡胶(PNBR),粒径为 0.5~1mm,采用无机或者有机隔离剂,呈松散的粉末状,可以与树脂直接掺混进行挤出或注塑,是一种优良的树脂改性剂。PNBR 制备关键是成粉技术,工业上生产工艺一般有两类。一是以块状胶为原料进行机械粉碎,另一类以胶乳为原料采用凝聚或喷雾干燥成型。通常采用后一种工艺,以胶乳为原料与隔离剂用凝聚或喷雾干燥法成型。国内开发出采用木薯粉黄原酸酯包覆的 PNBR,兰化公司建设了年产能为 200t 的中试装置,有 3 个产品等级,产品用于摩擦制动材料和树脂改性,尤其是适用于 PVC 等树脂的软质制品的改性。吉化公司计划利用自有丁腈胶乳优势,建设一套 PNBR 生产装置。

羧基丁腈橡胶(XNBR),在 NBR 中引入羧基可以改进其拉伸强度、撕裂强度、硬度、耐磨性、粘着性和抗臭氧老化性,特别是在改善拉伸强度的同时增加 NBR 极性,进一步提高其耐油性,增大

与 PVC、酚醛树脂等的相容性。目前工业化生产主要有两种方法,一是丁二烯、丙烯腈和不饱和羧酸三元乳液共聚得到,另一种是 NBR 接枝不饱和羧酸。工业化生产主要采用前者,目前主要的 XNBR 生产厂家使用的乳液聚合配方大致相同,只是氧化-还原体系中所采用的氧化剂、乳化剂品种及各种助剂的用量方面略有差异。XNBR 主要用于制作胶粘剂密封件、油田和采矿用橡胶制品,另一重要用途就是聚合物改性,XNBR 与氯磺化聚乙烯共混,可以明显改善拉伸强度、定伸模量和伸长率;与聚酰胺共混,共混材料的拉伸强度高达 54MPa;与聚丁二烯橡胶共混,XNBR 低温挠曲性能得到改善;与 NBR 共混,拉伸强度和耐磨性能得到改善;与氯醚橡胶共混可直接交联产生酯键,大大降低后者的压缩永久变形;与 PVC 共混,可改善后者的刚性、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性。我国已经完成 XNBR 中试,有小批量产品问世。

1.2 共混改性

为了拓展 NBR 的应用范围,以 NBR 为基础的热塑性弹性体及共混改性产品层出不穷,其中 NBR-PVC、NBR-PP、NBR-PA、NBR-EPDM 等共混物已大量工业化生产;此外 NBR 还可以同天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、氯化丁基橡胶、氟橡胶、氯磺化聚乙烯等共混改性。

NBR-PVC 共混物,其代表性产品有日本瑞翁公司的 Elastar、日本电气化工公司的 Denka LCS 和美国 Pilltec 公司的 Temprene。Elastar 是由羧基 NBR 与 PVC 共混制成的离子交联型聚氯乙烯热塑性弹性体,耐油性能优异并具有良好的高温回弹性,主要用于汽车零件、电线电缆、建筑材料和软管等,特别适合在耐热耐油要求苛刻的领域取代热固性 NBR。Denka LCS 是由改性 PVC 和 NBR 制成的热塑性弹性体,其特点是具有类似于橡胶的挠曲性、低压缩变形和高耐热性、耐油和耐臭氧性能及优良吸音性能,可以取代乙丙橡胶。我国有多家企业生产 NBR-PVC。

NBR-PP,该类热塑弹性体是采取动态硫化和增容技术生产的,NBR、PP 的分子结构和极性不同,溶解度参数、界面张力相差甚大,两者相容性很差,用动态硫化法不能制备性能优良的 NBR-PP 共混型热塑性弹性体,因而将增容技术

运用该体系中,增容一般分两个步骤,一是将聚丙烯官能化,常用官能化剂有马来酸酐、二羟甲基苯酚、羟甲基马来酰胺酸、三乙烯四胺及氯气等;二是生成带有增容剂的嵌段共聚物,然后与 NBR 共混。制备 NBR-PP 共混型热塑性弹性体的设备有双螺杆挤出机和密炼机。NBR-PP 主要用于制造仪表和液压传动装置的构件、胶管、垫片、密封件、膜片、电线电缆护套等,加工性能优良,与 NBR 硫化胶相比可节省费用。我国 NBR-PP 科研工作进展缓慢,中科院长春应化所首先采用马来酸酐接枝聚丙烯,再进行 NBR-PP 热塑性弹性体的合成;国内还有的由聚丙烯接枝马来酸酐、端羧基 NBR 和二乙烯基三胺增容剂组成三元共混型热塑性弹性体及各种氯化聚烯烃作为增容剂,进行对 NBR-PP 共混型热塑性弹性体性能影响的研究。

NBR-PA,是极性橡胶 NBR 与高耐油的热塑性树脂聚酰胺的共混材料,其耐油性比 NBR 可以提高 20%~30%,而用动态硫化法制备的共混物的耐油性,尤其是高温耐油性能可进一步提高。如采用高熔点 PA 制备共混物,具有良好的耐热、耐溶剂及优异的物理机械性能,低熔点多元共聚聚酰胺制备的共混物具有良好的加工性能。NBR-PA 共混型热塑性弹性体适用于注塑或挤出成型,主要用于制造耐热、耐化学腐蚀橡胶制品,如密封件、输送胶管、纺织皮辊等。

2 生产与市场

2003 年全球 NBR 的总生产能力约为 65 万 t,世界主要生产商为日本 JSR、瑞翁公司,德国拜耳公司,美国固特异公司等。其中我国周边地区年生产能力约为 27 万 t,约占世界总生产能力的 40%,除印度外均是我国 NBR 的主要进口来源。我国目前有三套装置,一是中石油兰化公司早期从苏联引进的采取高温间歇乳液聚合技术的硬胶装置,年生产能力约 0.45 万 t,可以生产 6 个牌号产品;二是中石油吉化公司从日本 JSR 公司引进的丁苯橡胶装置改造而成的 NBR 装置,采用多釜串联、低温乳液聚合工艺,年生产能力为 1 万 t,可以生产 5 个牌号产品;三是兰化公司近年从日本瑞翁公司引进的年生产能力 1.5 万 t 的低温乳液聚合工艺生产线,可以生产出高、中、低含腈量

的 9 个牌号 NBR 软胶。我国 NBR 的年生产能力为 2.95 万 t, 2003 年产量 2.2 万 t 左右, 开工率约为 75%。目前国内吉化装置的开工率严重不足, 供货经常断档; 兰化对 NBR 研究与开发异常活跃, 已经建成年生产能力 200t 的粉末 NBR 中试生产装置; 浸渍用羧化 NBR 也投放市场; 并成功开发出高饱和度氢化 NBR; 成功合成了端羟基 NBR 和液体端羟基 NBR。

随着 2000 年兰化公司的新装置建成投产后, 我国 NBR 的年产量逐年增加, 市场占有率也在不断提高, 而国内的需求量也在快速增加, 国内产量增加仍不能满足国内市场需求, 每年仍需要进口相当数量 NBR, 尤其是一些特种 NBR 产品更需要依赖进口。日本 JSR、瑞翁, 俄罗斯的克拉斯诺雅尔斯克橡胶厂, 韩国锦湖, 德国拜耳等公司的产品在我国 NBR 市场上占有重要比率。2000~2003 年我国的 NBR 进口量分别为 3.45 万 t、4.56 万 t、3.71 万 t、4.63 万 t。同时国内产量和表观消费量也逐年增加, 2000~2003 年国内 NBR 的消费量分别为 4.35 万 t、6.75 万 t、6.10 万 t、6.83 万 t。根据中国石油和化工协会统计数据表明, 1995~2003 年我国 NBR 的年均消费增长率约为 12%。

随着我国汽车工业的迅猛发展, 汽车零部件不仅用量增加, 质量要求也更严格, 加上电线电缆等工业快速发展, 我国对 NBR 尤其是高档次、特种性能的 NBR 产品需求将快速增长, 预计未来几年国内需求仍将保持年均 6%~8% 左右的增长速度, 2005 年国内 NBR 的需求量将达到 7.7~8.0 万 t 左右。国内不仅从数量还是品种上来看都不能满足国内需求, 即使三套装置全部满负荷运转, 也仅占总消费量的不到 40%, 而差距更大的是在产品品种与牌号上面, 目前国内仅能生产出 10 余个牌号, 而国内需求达到几十个品种, 因此国内丁腈橡胶工业发展任重道远。

3 发展建议

通过对三大装置的调查来看, 在受到外国产品严重冲击和原料价格上升的同时, 产品仍存在一定利润空间。而且随着我国橡胶加工业的快速发展, 橡胶制品的出口量有所增加, 因此业内人士预计国内未来丁腈橡胶的需求量将远远超过预测量, 国内有必要引进技术再建设一套规模化的丁腈橡胶装置, 以满足国内外市场不断增长的需求。

由于国内 NBR 装置全部是引进的, 目前在装置建设和运行中存在的一些问题仍没有得到完全解决, 面对国际原料价格起伏不定和国外产品的冲击, 加快对引进技术的消化吸收, 提高装置的竞争力是非常关键的。应提高产品质量和用于浸渍产品的丁腈胶乳的自给率, 加大科研开发力度, 充分发挥本地产品的价格优势, 占领国内市场。

目前国内与国外先进水平差距最大的是牌号少、产品单一, 尤其是特种高性能产品少。要想与国外产品竞争, 应该努力使现有品种的性能在达到国外同类产品水平的同时, 针对市场的需求, 积极开发其他品种牌号以及性能独特、附加值高的特种 NBR 产品。目前国内已经开发成功的氢化丁腈橡胶和粉末丁腈橡胶, 应进一步提升生产技术, 尽快实现产业化。加快 NBR 共混改性的研究与开发, 拓展应用领域, 尤其是要发展目前市场需求增长迅速的汽车用丁腈橡胶制品。随着车辆发动机温度提高及耐油制品使用环境的苛刻, 要开发多个适合现代汽车工业发展的品种。

对我国 NBR 产品应进行全面的性能评价, 包括加工性能分析测试与评价, 为下游加工企业提供技术服务以及 NBR 加工应用、市场推广服务和指南; 研究开发我国专用 NBR 混炼胶配方和工艺; 根据我国国情和区域消费市场需求不同, 建立完善、灵活多变的销售模式和网络。最终使我国 NBR 生产、开发与市场需求相结合, 促进 NBR 生产与应用技术全面提高。

欢迎订阅 2004 年《橡胶科技市场》

欢迎在《橡胶科技市场》上刊登广告