

产品应用

市场需求快速增加 应用研究进展明显

——乙丙橡胶生产 应用与市场分析

萧楠

(中石化集团南京化工厂, 江苏 南京 210038)

1 国外现状

乙丙橡胶是二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的总称, 三元乙丙橡胶是一种含有少量非共轭二烯的乙烯-丙烯共聚物。工业化生产上使用的第三单体主要有以下 3 种: 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)、1, 4-己二烯 (1, 4-HD)、双环戊二烯 (DCDP), 其中以 ENB 的应用为主。

乙丙橡胶性能优良, 应用范围广, 现已成为目前世界上第三大合成橡胶品种。2003 年全球乙丙橡胶生产能力为年产 129 万 t, 生产与应用主要集中在欧美发达国家和地区。

乙丙橡胶整体上呈现以下主要特征。

一是合成技术进步快。乙丙橡胶聚合工艺为溶液法、悬浮法和气相法, 其中溶液法装置占总生产能力的 80%, 悬浮法占 12%, 气相法占 8%; 美国联合碳化物公司成功的开发了气相法, 即聚合物反应直接在气相中进行, 要求催化剂活性比较高, 技术工艺方面难度较大, 1999 年该公司年产 9.1 万 t 的气相法乙丙橡胶工业装置正式投产。气相法的成功工业化是乙丙橡胶生产技术的重要进展之一。该工艺流程简短, 环保、经济, 成为乙丙橡胶合成技术的发展趋势。另外, 钛系和茂金属催化剂已进入工业化阶段, 其产品处于应用开发阶段。

二是新品种开发迅速。目前全球 20 多家公司可以生产出 120 余个牌号的乙丙橡胶, 其新产品层出不穷, 如高乙烯含量的高生胶强度乙丙橡胶、高不饱和的三元乙丙橡胶、液体乙丙橡胶、热塑性乙丙橡胶、四元乙丙橡胶等, 关于乙丙橡胶改

性应用研究已成为热塑弹性体领域的热点。目前, 乙丙橡胶多领域多功能的消费, 成为其应用技术发展的标志。

三是生产趋于集中。目前全球乙丙橡胶的生产能力和生产技术主要控制在少数跨国公司手中。荷兰 DSM 公司、美国杜邦-陶氏弹性体公司、美国埃克森公司、德国拜耳公司和日本三井公司五家公司现有生产能力占全球总生产能力的 70%, 其中 DSM 公司是目前世界上最大的乙丙橡胶生产商, 总生产能力为年产 27.1 万 t, 占全球总生产能力的 21%。上述五大公司生产装置遍布亚洲、欧洲、南美和北美, 但是大规模的生产装置主要集中在欧、美、日, 其中美国、西欧、日本装置总生产能力分别占全球生产能力的 41%、25%、22%, 这些公司控制和主宰着世界乙丙橡胶工业的命运。

四是需求增长快, 竞争日趋激烈。随着乙丙橡胶新品种不断出现和应用领域拓展, 与其他合成橡胶品种相比, 乙丙橡胶需求增长迅速, 未来年均增长率将保持在 4%~5% 左右, 在亚洲尤其是中国和东南亚地区, 乙丙橡胶需求增长率近年来一直保持在两位数, 该地区成为全球乙丙橡胶未来装置和市场开拓的焦点; 主要生产公司纷纷计划新建或扩建生产装置, 这些公司之间竞争激烈, 尤其是在抢占亚洲和南美市场上表现尤为明显。

2 国内生产与市场

我国研究开发乙丙橡胶较早, 但是一直没有形成规模化生产能力。1997 年中石油吉林石化

公司引进日本三井石化公司的溶液聚合法生产技术,建成年产2万t生产装置,成为我国目前唯一的一套乙丙橡胶生产装置。吉化公司的乙丙橡胶生产装置是以乙烯、丙烯、5-亚乙基-2-降冰片烯为单体,以己烷为溶剂,在钒催化剂作用下进行阴离子配位聚合生产乙丙橡胶,可以生产24个牌号产品,在一定程度上满足了国内市场需求。经过多年生产实践和吸收消化,目前吉林石化装置生产控制日趋成熟,研究开发系统完善,近年来又开发出应用于润滑油改性剂、汽车内胎及密封条行业的乙丙橡胶新品种,并进行液体乙丙橡胶的开发与生产工作。

尽管国内拥有一套引进生产装置,但是远远不能满足国内市场需求,随着我国汽车工业的迅猛发展及2008年奥运会的成功申办,促进了防水卷材、塑胶跑道和电线电缆业的快速发展,我国乙丙橡胶市场需求呈现出高速发展的势头。2000年国内表观消费量为2.8万t,2003年国内表观消费量为6.5万t左右,年均增长率高达33%。2003年国内乙丙橡胶主要用于汽车工业、聚烯烃改性、建筑材料、油品添加剂、电线电缆及其他领域。由于国内乙丙橡胶产量较低,无法满足国内市场需求,因此国内每年需要进口大量的乙丙橡胶。2000~2003年国内初级形状乙丙橡胶进口量分别为2.29万t、2.27万t、3.21万t、4.03万t。不仅如此,还进口大量的乙丙橡胶制品和改性产品,因此国内乙丙橡胶的实际需求量远超过6.5万t,实际达到8万t左右。

我国乙丙橡胶的实际应用比例为:汽车工业41.2%、防水卷材10%、电线电缆12.5%、油品添加剂10.6%、聚烯烃改性剂16.3%、塑胶跑道及其他领域约为9.4%。

2.1 汽车工业

乙丙橡胶在汽车工业中主要用于汽车的耐热软管、汽车门窗密封胶条、汽车室内的橡胶垫、轮胎白色胎侧胶、防护罩。乙丙橡胶与PP的改性材料用于制造汽车方向盘、保险杠、驾驶仪表板、挡泥板、空气导管、汽车风扇、散热格栅及各种管件等。我国近年来汽车工业发展迅猛,2000年国内汽车产量为220万辆,2003年产量达到449万辆,远远超过国家“十五”规划数据。2003年国内轮胎产量16134万套,居世界第二位,2003年国

内汽车和轮胎业消耗乙丙橡胶约为3.3万t。根据中国汽车协会和橡胶协会年初预测数据,2005年我国汽车工业对乙丙橡胶需求将达到5.5万t左右。

2.2 防水卷材

乙丙橡胶是目前使用性能最优异的卷材之一,与传统沥青相比,具有寿命长(约为30年)、强度大、弹性好、防水可靠、施工方便、危险性小等特点。所以它广泛地进入到防水应用领域,用于房屋、桥梁、隧道、水库、堤坝等的防水工程。目前,常熟三恒建材有限公司、上海长宁橡胶制品厂、北京卡莱尔公司、上海隧道工程公司等都拥有先进的大规模乙丙橡胶卷材生产线,产品在城市地铁、引黄入晋、三峡工程、奥运场馆建设中都有使用。2003年该领域消耗乙丙橡胶约为8000t左右。

2.3 油品添加剂

乙丙共聚物增粘剂具有较高的增稠能力,有着较好的抗剪切稳定性及耐低温和抗氧化性能,是制备多级发动机齿轮油的主要添加剂之一。随着汽车工业发展,我国成为全球重要的润滑油消费国。我国已有数家企业建有油品增粘剂的装置,而且还有不少企业进口乙丙橡胶粘度改性剂以满足国内需求。2003年国内润滑油添加剂消耗乙丙橡胶约8500t,其中一半以上依赖进口。随着我国环保法规日趋严格,润滑油升级换代加快,预计2005年油品添加剂领域将消耗乙丙橡胶1万t以上。

2.4 电线电缆

乙丙橡胶不但具有优异的电绝缘性能,而且耐臭氧、耐火、耐候、防老化。因此广泛用作电力电缆、矿用电缆、军用舰艇的电线电缆、X射线直流电压电缆、原子能装置用电缆等耐热和高压等对技术要求较高的领域。在工业发达国家,家用电器和办公设备的耐热部分也广泛采用乙丙橡胶作为电线电缆的绝缘材料。另外乙丙橡胶具有较高的填料和油类填充性,所以可以填充导电炭黑或其他材料,制得导电或半导电橡胶。由于国内乙丙橡胶资源匮乏,相对一部分须依赖进口和采用硅橡胶等替代。2003年电线电缆业消耗乙丙橡胶约1万t左右。

2.5 聚烯烃弹性体和聚合物改性

乙丙弹性体与聚烯烃的共混物EPDM/PP

都是极具发展潜力的新材料,具有优异的耐候、耐臭氧、耐紫外线及良好耐高温、耐冲击性能,其耐油和耐溶剂性能与氯丁橡胶相当,可以用普通热塑性塑料加工设备进行加工,具有加工方便、成本低廉、可连续生产并可回收再利用等优点。主要用于汽车保险杠和仪表板;另外乙丙橡胶与许多聚合物有良好的相溶性,可广泛用作聚合物的改性剂和溶剂。目前在国内进口的乙丙橡胶制品中该领域占据了相当大份额。2003 年该领域消耗乙丙橡胶约为 1.3 万 t 左右,未来将呈现快速增长的势头。

2.6 塑胶跑道

目前我国 80% 以上的运动场地仍采用聚氨酯颗粒铺设,2001 年开始使用乙丙橡胶颗粒,但大部分从国外进口。由于乙丙橡胶颗粒生产含量不高、无毒无污染,随着我国申奥成功,并提出绿色奥运的理念,带动了我国体育和市政设施的改进,给乙丙橡胶塑胶颗粒超常规发展提供难得机遇。2001 ~ 2003 年首先在北京部分中小学开始铺设乙丙橡胶颗粒跑道。2003 年国内塑胶跑道消耗乙丙橡胶约为 5000t, 预计未来几年塑胶跑道市场将进入高速成长期,预计 2005 年塑胶跑道的乙丙橡胶潜在消费量将达 2.5 万 t 以上。

乙丙橡胶除上述用途外,还可用来制备集装箱密封胶条、洗衣机超高韧性配件、鞋底、食品包装袋、化学品容器、纸张涂层等,2003 年其他领域消耗乙丙橡胶约为 2500t 左右。

基于上述,根据国内相关行业发展资料和统计数据预测:2005 年我国乙丙橡胶的潜在市场需求量将高达 11 万 t 以上,由此可以看出我国市场潜力之大前景之广阔。

3 改性与应用进展

我国进行乙丙橡胶应用研究开发比较早,尤其是随着引进乙丙橡胶装置建设和汽车工业迅速发展及国家要求加快生产线中零部件国产化进程后,我国开始加快应用研究,通过共混、动态硫化等多种改性技术,可以制造出许多具有优异性能的乙丙橡胶新材料。

目前主要开发了乙丙橡胶与聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、有机硅、聚乙烯

(PE)共混材料,其中乙丙橡胶/PP 是开发应用最多也是最具有发展潜力的功能性材料,尤其是在汽车保险杠和仪表板等方面应用越来越广泛。目前国内吉化研究院、中科院应化所、兰化研究院、燕山石化研究院、辽阳化纤、福州塑料所、北京化工大学、北京化工研究院、大连理工大学、洛阳石化总厂等科研单位和企业分别开发出各种不同性能的乙丙橡胶/PP 专用料,并在国内多款轿车上使用。目前国内别克、桑塔那、捷达、富康轿车保险杠全部采用国产或进口乙丙橡胶/PP 材料注射成型制备。鉴于乙丙橡胶/PP 易于回收再利用,生产成本低、工序简化且环保,不仅在汽车业中有大量应用,在国内电线电缆和家用电器领域也开始使用。利用动态硫化和增容技术,还可以制备乙丙橡胶/聚苯乙烯、乙丙橡胶/苯乙烯-丙烯腈、乙丙橡胶/天然橡胶、乙丙橡胶/乙烯-乙酸乙烯共聚合物、乙丙橡胶/丁腈橡胶等共混改性合金或弹性体,这些新型材料具有特殊性能,可用于特殊领域。

乙丙橡胶经过氯化、磺化、接枝等工序可以得到性能优异的改性乙丙橡胶。乙丙橡胶氯化后既保持了乙丙橡胶原有的优点,且低温性能优于氯磺化聚乙烯橡胶,其耐油性与氯丁橡胶相当。目前日本多家企业都生产氯化乙丙橡胶,国内北京化工研究院也建有中试装置。磺化乙丙橡胶为粉末状产品,具有超强的耐候、耐臭氧老化和低温韧性。混有少量的磺化乙丙橡胶,可以使 PP 材料的抗冲击强度迅速提高,此外磺化乙丙橡胶可以改善尼龙制品的抗冲击能力。乙丙橡胶还可以与丙烯腈、氯乙烯、乙烯基硅氧烷、乙烯基吡啶等单体进行接枝,得到性能优异的接枝共聚物,可以有效改善材料间的结合强度、相容性、填料界面的结合性、制品韧性、冲击强度、低温脆性和耐热耐油性能。另外,近年来国内还研究开发了乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料、乙丙橡胶再生胶粉和复原胶等。并对液体乙丙橡胶也进行了研究与开发,液体乙丙橡胶粘度低,可用于润滑油、增塑剂外,还可以制成膜片、密封垫及适合于现场喷涂的密封剂。其国内外市场快速增加,目前国内吉化公司自行开发了润滑油改性剂系列新牌号 J-0050、0030、0020、0010 等低粘度牌号产品,市场前景喜人。

4 发展建议

目前我国乙丙橡胶生产规模小,牌号少,每年需要进口大量和多种牌号的乙丙橡胶产品供应国内市场。随着我国汽车业、建筑业和与奥运会有关场馆建设的迅速发展,国内市场潜在需求量迅猛增加,市场潜力巨大,我国将成为全球乙丙橡胶主要消费国之一,针对目前国内生产现状和市场需求趋势,对我国乙丙橡胶业提出以下建议。

加快装置建设,增加产品产量。由于目前国内产量较少,无法满足国内快速增长的市场需求,扩建或新建乙丙橡胶装置非常必要。目前吉化公司计划在现有的年产 2 万 t 基础上,每年扩产 4 万 t,使其装置总能力达到年产 6 万 t,目前该计划已进入筹备阶段;北京燕山石化也寻求与国外企业合作建设年产 2 万 t 乙丙橡胶装置;德国拜耳公司计划在上海漕泾工业园区投资 2 亿多美元建设乙丙橡胶和丁苯橡胶生产装置。

加大应用研究与新品种开发。国内不能因

为乙丙橡胶产量较小而忽视应用研究开发的重要性,因为不远的将来,国内将建设新的乙丙橡胶装置。目前开发乙丙橡胶新牌号,加大改性研究,提高产品性能,满足不同用户的要求,已成为乙丙橡胶生产与发展的主要任务之一,其中低残留量、高分子量、高填充炭黑和高纯度免水洗乙丙橡胶成为发展方向。另外,液体橡胶和多种乙丙橡胶热塑弹性体要加大推广应用力度,并在应用开发中注重科技成果的专利申报,保护自主知识产权,做好技术储备,掌握在未来激烈竞争中主动权。

加快催化剂和原料的国产化。目前国内乙丙橡胶生产所需要的通用单体 5-亚乙基-2-降冰片烯和所使用的钒铝催化剂,全部依赖进口。随着未来国内乙丙橡胶装置建设步伐的加快,实现单体和催化剂国产化已成为大势所趋。因此,国内要加快研究开发力度,促进我国乙丙橡胶的生产与发展。

第三届全国橡胶制品技术研讨会征文通知

为了推动我国橡胶制品行业的技术交流和科技进步,中国化工学会橡胶专业委员会定于 2005 年 11 月召开第三届全国橡胶制品技术研讨会。这是继 2001 年西安会议和 2003 年海口会议之后召开的两年一度的非轮胎橡胶制品行业的技术报告会。主题:汽车发展与橡胶制品。以汽车用橡胶制品为主,顾及减震、隔震工程橡胶制品、电子橡胶制品、石油及煤炭行业用橡胶制品等功能性橡胶材料及制品。

1 征文内容

1. 汽车工业发展对高性能橡胶制品的要求;汽车用橡胶制品的现状与发展;2. 橡胶制品配套的各种原材料,特别是特种合成橡胶、新型橡胶助剂、纳米材料及功能材料的研制、开发与应用;3. 橡胶制品新产品的开发和应用;4. 适应新产品开发的橡胶制品的装置及检测技术、标准制定;5. 功能性橡胶材料及橡胶制品、开发应用及现状。

2 征文要求

1. 内容充实可靠,文字力求简练,未在刊物上发表过,不超过 8000 字。2. 征文最好能通过 E-mail 发过来,也可拷贝在 3.5" 盘中寄来,同时寄一份 A4 版面的打印文字稿,正文字体为五号字宋体,排版软件建议采用 Word。3. 征文稿件一律不退,请自留底稿。4. 征文截止日期 2005 年 8 月 31 日。5. 来稿时请在信封上注明:第三届全国橡胶制品技术研讨会征文。

3 联系方法

来稿请寄:北京阜石路甲 19 号(100039) 中国化工学会橡胶专业委员会秘书处

电话:010-51338014, 010-51338337

传真:010-68187128

E-mail:IRC@irc2004.com

中国化工学会橡胶专业委员会