

我国硅橡胶发展现状及存在的问题

张在利, 曾子敏, 李 嘉

(中昊晨光化工研究院, 四川 富顺 643201)

有机硅材料主要由硅油、硅橡胶、硅树脂和硅烷偶联剂四大类构成, 硅橡胶是有机硅产品中产量最大、应用最为广泛的一大类产品。其主要组成是高摩尔质量的线型聚硅氧烷。由于 Si-O-Si 键是其构成的基本键型, 硅原子主要连接甲基, 侧链上引入极少量的不饱和基团, 分子间作用力小, 分子呈螺旋状结构, 甲基朝外排列并可自由旋转, 因此硅橡胶硫化后具有优异的耐高、低温, 耐候、憎水、电气绝缘性、生理惰性等特点, 在国防军工、医疗卫生、工农业生产及人们的日常生活中获得了广泛应用。

1 硅橡胶的主要性能及应用

硅橡胶按其硫化温度, 可分为高温(加热)硫化型和室温硫化型两大类, 高温胶主要用于制造各种硅橡胶制品, 而室温胶则主要是作为粘接剂、灌封材料或模具使用。

1.1 热硫化硅橡胶(HTV)

热硫化硅橡胶是有机硅产品中最重要的一类, 甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)是 HTV 中最主要的品种, 俗称高温胶。

甲基乙烯基硅橡胶(生胶)是无色、无臭、无毒、无机械杂质的胶状物, 生胶按需要加入适当的补强剂、结构控制剂、硫化剂等一起混炼, 然后升温模压成型或挤出成型, 再经二段硫化做成各种制品。其制品具有优良的电绝缘性, 抗电弧、电晕、电火花能力强, 防水、防潮、抗冲击力、抗震性好, 具有生理惰性、透气性等性能。

主要用于航空、仪表、电子电器、航海、冶金、机械、汽车、医疗卫生等部门, 可做各种形状的密封圈、垫片、管、电缆, 也可做人体器官、血管、透气膜以及橡胶模具, 精密铸造的脱模剂等。

1.2 室温硫化硅橡胶(RTV)

室温硫化硅橡胶一般包括缩合型和加成型两

大类。

加成型室温胶是以具有乙烯基的线性聚硅氧烷为基础胶, 以含氢硅氧烷为交联剂, 在催化剂存在下于室温至中温下发生交联反应而成为弹性体。它具有良好的耐热性、憎水性、电绝缘性, 同时由于活性端基的引入, 使其具有优异的物理机械性能, 尤其是在抗张强度、相对伸长和撕裂强度上有明显的提高。它适用于多种硫化方法, 如辐射硫化、过氧化物硫化及加成型硫化, 广泛用于耐热、防潮、电绝缘、高强度硅橡胶制品等方面。

缩合型室温硫化硅橡胶是以硅羟基与其他活性物质之间的缩合反应为特征, 于室温下即可交联成为弹性体的硅橡胶, 产品分为单组分包装和双组分包装两种形式。单组分室温硫化硅橡胶(简称 RTV-1 胶)是缩合型液体硅橡胶中主要产品之一。通常由基础聚合物、交联剂、催化剂、填料及添加剂等配制而成。产品包装在密封软管中, 使用时挤出, 接触空气后能自行硫化成弹性体, 使用极为方便。硫化胶能在 $-60 \sim +200$ °C 温度范围长期使用, 具有优良的电绝缘性能和化学稳定性, 能耐水, 耐臭氧, 耐气候老化, 对多种金属和非金属材料有良好的粘接性。主要用作各种电子元器件及电气设备的涂覆, 包封材料绝缘、防潮、防震; 作为半导体器件的表面保护材料; 也可作为密封填隙料及弹性粘接剂等。

双组分室温硫化硅橡胶(简称 RTV-2 胶)使用上没有 RTV-1 胶方便, 但其组分比例富于变化, 一个品种可以得到多种规格性能的硫化制品, 而且还能深度硫化, 因而被广泛用于电子电器、汽车、机械、建筑、纺织、化工、轻工、印刷等行业作绝缘、封装、嵌缝、密封、防潮、抗震及制作辊筒的材料。此外, 由于 RTV-2 具有优异的脱模性, 因而作为软模材料大量用于文物、工艺品、玩具、电子电器、机械零件等的复制与制造。

此外, RTV 胶大量用作建筑物接缝密封, 玻璃粘接及密封, 如玻璃幕墙以及高层建筑等新型建筑形式的粘接密封等, 也用于公路及机场跑道接缝密封, 轻质复合屋顶材料及电缆通道阻燃密封等; 在医疗卫生行业, 主要用做各种假体、印模材料等。

2 我国硅橡胶发展现状

自 1943 年美国道康宁(DC)公司首先实现有机氯硅烷工业化生产以来, 经过 50 多年的发展, 在当今国际有机硅市场上形成 DC、GE、R-P、Wacker、信越公司五强的新局面。世界上大型有机硅专业公司有 10 多家, 甲基氯硅烷的生产规模越来越大, 各种硅油及二次加工品、硅橡胶、硅树脂、硅烷偶联剂、硅烷表面活性剂等为各个工业部门广泛应用, 有机硅产品品种多达 5000 余种, 产量和销售额与日俱增。近 30 年来, 有机硅工业产品的增长率保持在 8%~15%, 远远超过一般国家的国民经济增长率。目前有机硅在我国的应用已很广泛, 数量和品种持续增长, 应用领域不断拓宽, 我国已成为有机硅产品最具潜力的市场。

2.1 热硫化硅橡胶的现状

由于各国的产业结构不同, 有机硅的高层结构也不尽相同, 如美国硅橡胶占有有机硅市场的 25%~30%, 欧洲约占 40%, 日本则超过 50%, 其中近一半为热硫化硅橡胶, 我国硅橡胶占的比例更大, 约 60%。我国的热硫化硅橡胶主要用于电子电气工业、办公自动化装备及汽车工业, 随着国民经济的发展, 对热硫化硅橡胶的需求正以每年不低于 20% 的速度增长。

热硫化硅橡胶在世界有机硅市场的销售份额约占 10%, 销售额则高达 30%~40%。热硫化硅橡胶的用途可大致分为挤出成型制品 35%、模压制品 30%、电线电缆 30%、涂覆材料 5%, 其消费量增长率为 4%~6%。

在发达国家, 热硫化硅橡胶生胶及混炼胶的生产规模和生产技术已达到较高水平, 早在 60 年代初期美国 Dow Corning 公司就有了千吨级连续聚合装置。在我国最早从事热硫化硅橡胶研究和生产的单位主要有晨光化工研究院和吉化公司研究院等, 第一套生产装置建于 1960 年, 生产规模为年产 5t。目前全国的总生产能力约 12.5

万 t。2004 年实际产量约 5.5 万 t(含合资公司的产量), 采用的生产工艺主要有静态混合连续法和双釜并联半连续法。静态混合连续法具有能耗低、设备投资少的优点, 缺点是对原料、操作水平要求高, 单套能力不大; 双釜并联半连续法的优点是操作弹性大, 可以实现更大规模的生产, 目前单套年产能已达 5000t。但国内的硅橡胶生产厂家普遍存在生产效率低, 配套技术不完善, 以生产低档次混炼胶为主等问题, 高品质的混炼胶还得依赖进口。

目前增长最快的硅混炼胶应用领域是制作导电按键, 生产厂集中在深圳、厦门、南通等地区, 按键胶已成为热硫化硅橡胶的最大用户; 硅橡胶绝缘子避雷器是代替瓷、玻璃钢绝缘子、避雷器的第三代产品, 可在恶劣的气候环境中使用, 现在国外已将其大量用于输变电系统, 我国沿海发达地区已开始采用, 市场前景十分广阔; 用硅橡胶制作的汽车用密封胶在我国的用量达数万吨, 其中热硫化硅橡胶约 3000t, 而且随着汽车档次的提高, 硅橡胶的用量还会大幅度增加; 此外, 硅橡胶在电力电缆、核电站、船舶等的控制电缆、电子机器的内部配线、电动机、彩电等的引出线方面都有很好的应用前景。

在民用方面, 用热硫化硅橡胶制造的哺乳瓶的奶嘴、热水瓶塞、高压锅垫圈以及食品自动售货机的软管等已大量使用, 一些生胶和混炼胶已出口到国外, 如晨光院的奶嘴用混炼胶在多年前就出口到伊朗, 标志着我国硅橡胶产品已经进入国际市场。在现代医学领域, 硅橡胶已获得十分广泛又重要的用途, 如用于制造硅橡胶防噪音耳塞、硅橡胶胎头吸引器、人造血管、鼓膜修补片、人造气管、人造肺、人造骨、硅橡胶十二指肠管等, 功效都十分理想。近年来市场消费量呈现快速增长态势。

2.2 室温硫化硅橡胶(RTV)的现状

RTV 主要作为粘接密封剂、灌封材料和模具。其中用量最大的是应用于建筑及装饰市场的密封剂产品(俗称“玻璃胶”), 主要用于如玻璃幕墙以及高层建筑等新型建筑形式的粘接密封要求。国外在 60 年代初期就已将其应用于建筑领域, 由于其优异的耐高低温、疏水防潮、耐辐射及气候老化等性能, 至今 30 余年仍未发生老化现象, 因此, 有机硅密封剂得到迅速的发展。在发达

国家,有机硅密封胶的用量近几年大多保持了10%以上的年增长速度。2003年,我国有机硅密封胶的消费量达到1万t左右。生产有机硅密封胶的厂家主要集中在广东和江浙地区,年生产规模在1000t左右的厂家已有5家。

有机硅密封胶的典型应用场合之一是玻璃幕墙。将玻璃与铝合金框架用有机硅结构胶粘接作为外墙材料,伸缩缝则用有机硅作防水密封。其他方面的应用还包括用于铝合金门窗和塑钢门窗的周边密封,玻璃安装及移动槽的拼缝、铆钉及固定螺丝的密封;厨房、浴室、洗手间的卫生洁具及台面、墙体、家具之间的防水密封;水族馆、天棚、金属顶盖、橱窗、柜台、护墙板、彩钢板的密封;用于高等级公路板块间的防水嵌缝密封等。

在有机硅密封胶的专用设备制造领域,通过对国外引进设备的借鉴和研究,目前,国内厂家已能独立生产有机硅密封胶所需的捏合机、行星搅拌机、灌装机等,为有机硅密封胶在我国的迅速发展提供了设备上的保证。

RTV除了建筑用密封胶以外,还用于航空航天、核电站、电子、机械、汽车等行业的密封材料,用于电子元器件灌封的有机硅灌封材料,用作软模材料的有机硅模具胶等。这些品种的需求量相对较少,全国每年的产量估计在5000t左右,但在很多场合却是不可少的。

3 存在的问题及发展建议

3.1 热硫化硅橡胶

世界发达国家的硅橡胶产量及消费量都已达到了很高的水平,而且发展十分迅速。虽然我国近几年来在HTV的生产技术和生产能力方面有了很大的提高,但我国的硅橡胶工业与国际先进水平相比,仍有不小的差距,特别是在中高档品种

方面。因此,开发和建立较大的具有经济规模的热硫化硅橡胶生胶及混炼胶装置,开发混炼胶系列品种特别是高品质产品,对于改变我国混炼胶在产量和品种上都要依赖国外的现状,促进我国有机硅及其相关行业技术进步有着十分重要的意义。

3.2 室温硫化硅橡胶

以单组分密封胶为例,由于无序的市场竞争,大多数生产厂家为了降低成本,采用价格较低的回收料作为主要原料,所采用的交联剂也大多为一些小厂的产品,质量不稳定,从而造成最终产品的整体质量下降,性能受到影响。在包装上更是存在比较大的问题,标称300ml的容积,实际只有200~280ml。高性能的密封胶主要还是使用的进口和进口分装产品,如幕墙用的结构胶及耐候胶等。这些都是今后应该注意解决的问题。

我国建筑密封胶的发展重点是有机硅和聚氨酯密封胶。其中有机硅密封胶占密封胶总量的45%。有机硅密封胶由于价格较高,一般仅用于高档装饰场合。而用聚氨酯改型的有机硅密封胶价格便宜,同时兼具有机硅和聚氨酯的优点,用途将更加广泛。这类产品一般采用具有反应活性的硅烷封端的聚醚作基料配制而成。国外在这方面已经有了工业化生产装置。因此,研究和开发这类产品对于提高我国有机硅密封胶的质量和档次,满足我国日益增长的经济水平的需求具有很大意义。

用于其他特种用途的硅橡胶,如高导热硅橡胶、阻燃硅橡胶灌封料、高阻尼硅橡胶、空间级硅橡胶粘接剂、抗电磁干扰硅橡胶、耐高温(330℃以上)硅橡胶等,虽然总的需求量不是很大,但对我国的国防建设和尖端科技以及国民经济的发展都有着不可替代的作用,这些也需要我们花大力气去开发研究。

(上接第13页)

比如我们的行业组织是否应该对中国轮胎的重要出口国家进行认真调查,看看那些国家有反倾销的可能以及他们是否曾有过对其他国家的反倾销调查的历史;能否代表国内企业出面与贸易部及海关协商,建立轮胎企业出口档案,定期警示那些出口价格明显低于正常范围的企业,并采取相应措施。

在市场不规范的情况下,违规者往往数量并不多,但其对整个行业的危害却极大,因此如何规范市场、加强控制、减少对中国橡胶行业出口的不利影响,是保护那些遵守国际贸易规则的优秀民族企业成长壮大,维护我国橡胶工业持续发展的重要措施。当然,从长远来看,只有标本兼治,才能真正使中国的橡胶工业走上健康的可持续发展之路。