

我国聚异戊二烯橡胶的开发和应用前景

刘继业¹, 崔小明²

(1. 山东瑞博斯烟草有限公司, 山东 临沂 276400; 2. 中石化北京燕山分公司研究院, 北京 102500)

摘要:介绍我国聚异戊二烯橡胶的技术开发现状, 分析我国聚异戊二烯橡胶的生产 and 消费现状以及发展前景, 指出聚异戊二烯橡胶发展的必要性和具有的条件以及今后的发展方向。

关键词:聚异戊二烯橡胶; 天然橡胶; 产量; 消费量

聚异戊二烯橡胶是由异戊二烯单体在催化剂作用下, 通过本体聚合或者溶液聚合制得的一种重要合成橡胶。根据聚异戊二烯橡胶中异戊二烯单元结构的不同, 可分为高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶、反式-1,4-聚异戊二烯橡胶、顺式-3,4-聚异戊二烯橡胶和1,2-聚异戊二烯橡胶4种异构体, 但实现工业化的仅前2种。在顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶中, 按其顺式-1,4-结构含量又可细分为高顺式聚异戊二烯橡胶和中顺式聚异戊二烯橡胶; 按引发体系可以分为锂系聚异戊二烯橡胶、钛系聚异戊二烯橡胶和稀土系聚异戊二烯橡胶等。聚异戊二烯橡胶(主要指高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶, 简称异戊橡胶, IR)的微观分子结构接近于天然橡胶(NR), 如三叶胶、银菊胶等, 故又俗称合成天然橡胶。聚异戊二烯橡胶具有与NR相似的化学组成、立体结构和力学性能, 具有良好的原胶强度性能、粘性、耐老化性能和回弹性能, 是替代NR制造轮胎的重要原料, 还可以用于生产输送带、胶管、胶带、海绵、胶粘剂、电线电缆、胶鞋、运动器械、机械制品以及医用材料等。它可以单独使用, 也可以与NR或其他合成橡胶并用。

1 我国聚异戊二烯橡胶的技术开发

我国聚异戊二烯橡胶的研究开发始于20世纪60年代。1964年, 中科院长春应用化学研究所开展了稀土催化剂的研究工作, 系统地探讨了

催化剂组成、配比及稀土元素种类等因素对双烯烃的聚合活性、聚合物结构及物理性能的影响规律。随后发现了氯化稀土醇合物与烷基铝组成的二元高活性氯化稀土, 从而奠定了稀土催化剂应用于聚异戊二烯橡胶合成的理论和实践基础, 并在世界上率先用稀土催化剂合成出顺式-1,4-结构含量为93%~95%的异戊橡胶。

1968年, 吉林石油化工公司研究院与天津石油化工厂合作进行了钛系催化剂制备聚异戊二烯橡胶的中试工作。1970年, 吉林石油化工公司研究院与北京燕山石油化工有限公司合成橡胶厂、天津石油化工厂、长春应用化学研究所等单位共同合作, 在170 L聚合釜中试装置上采用稀土催化剂进行了2次1500 h的全流程的长周期运转, 并在北京燕山石油化工有限公司顺丁橡胶生产装置的12 m³聚合釜和后处理装置上进行了工业放大试验, 所得产品在国内几家轮胎厂进行了轮胎试制试验。为了进一步提高稀土聚异戊二烯橡胶的技术指标, 又在580 L聚合釜上进行了大量试验, 并通过了原化工部组织的技术鉴定。稀土聚异戊二烯橡胶中试产品的各项质量指标都达到了日本和美国产品水平。聚合釜生产能力与国外水平相当。从生产流程上比较, 由于稀土橡胶不需加醇类终止剂以及中和水洗, 因此胶液后处理流程简单, 单体溶剂回收采用一塔流程。

1985年, 吉林石油化工公司研究院建成间歇

式聚合中试装置,并进行了数千小时的试验工作,所得聚异戊二烯橡胶性能指标达到了日本产品水平,但由于当时乙烯装置生产能力低,异戊二烯分离制备技术不成熟,国内异戊二烯资源匮乏,限制了聚异戊二烯橡胶技术的进一步大规模工业开发。1990年,吉林石油化工公司研究院在中科院长春应化所的协助下,完成了年产1.3万t稀土聚异戊二烯橡胶的基础设计,生胶的相对分子质量分布、灰分含量和凝胶含量都达到了工业化生产的要求,形成了具有自主知识产权的催化技术,并先后获得国家及省级的多项科技奖项,其中,生产异戊二烯的新型催化剂还获得了国家专利。

2006年,吉林石油化工公司研究院和长春应用化学研究所合作开展了新型稀土聚异戊二烯橡胶的开发工作。采用异辛酸钼或辛癸酸钼、氢化二异丁基铝和二氯二甲基硅烷配制的稀土催化体系,在50℃恒温条件下聚合异戊二烯6h,用质量分数为1%的2,6-二叔丁基对甲酚的工业乙醇溶液终止反应,再用过量乙醇凝出聚合物。考察了不同催化剂配制方式下异戊二烯的聚合规律,并提出了均相稀土催化剂的配制方法,成功解决了多年来由于催化剂体系不均匀、计量不准导致产品性能不稳定的问题,开发出可合成高相对分子质量聚异戊二烯的均相稀土催化剂体系,通过改变催化剂的配制方式,突破了传统均相稀土催化剂聚合产物相对分子质量偏低的局限,开发出可合成高相对分子质量聚异戊二烯的均相稀土催化剂体系。在此基础上,通过改进聚合工艺等,在较高温度(40℃)下成功地合成出与NR结晶拉伸特点相似、顺式结构质量分数不小于98%、相对分子质量分布指数低于3.0、门尼粘度介于70~90的新型高品质稀土聚异戊二烯橡胶。

2007年,青岛伊科思新材料股份有限公司在国内原有聚异戊二烯橡胶技术的基础上,开发出了具有自主知识产权的稀土聚异戊二烯橡胶工业生产技术,采用稀土催化剂溶液聚合生产聚异戊二烯橡胶,达到国外同类产品先进水平,其性能超过目前从俄罗斯大量进口的牌号为CKI-3的聚异戊二烯橡胶。经过对催化剂组分的大量筛选,合成了高效稀土催化剂;进行了聚合反应工程方

面的研究和开发,如聚合反应动力学、聚合釜的混合和传热、聚合釜的热稳定性以及具有特色的聚合釜放大方法等;开发了具有自主知识产权的卧式凝胶釜技术包括液相提浓、气相串联、多流体喷嘴和偏心搅拌等技术,使该凝胶技术比国内外普遍使用的立式凝胶釜技术节省约80%的动力和大量设备投资;开发了具有自主知识产权的单体和溶剂脱水、脱重、精制和回收一塔流程,进一步简化流程,节省能耗和投资;废水排放量小,化学需氧量等指标满足废水排放要求。目前,该公司年产3万t稀土聚异戊二烯橡胶生产装置在建设之中。

2008年,“聚异戊二烯橡胶生产技术开发”被立为国家科技部科技支撑计划项目,成为中石油重点科技开发项目。目前,吉林石油化工公司研究院聚异戊二烯橡胶生产技术200L全流程实验已获成功,产品各项指标达到或超过国外同类产品CKI-3,并且已经完成了具有国际水平的国内唯一一套千吨级三釜聚合全流程连续聚合中试软件包。同时进行了原胶脱水干燥和塑炼工艺研究及工艺条件的优化,研制出性能稳定的光刻胶,填补了国内空白。目前,千吨级聚异戊二烯橡胶中试装置正在紧张建设中,万吨级工艺软件包已经完成,年产4万t软件包前期工作已全面展开。

2010年4月,广东茂名鲁华化工有限公司开发的年产1.5万t聚异戊二烯橡胶项目顺利投产,并生产出合格的工业化产品。该项目的投产填补了国内聚异戊二烯橡胶生产的空白,至此,我国合成橡胶七大基本胶种全部都实现了工业化生产。该公司充分利用了其于2009年5月建成的年产8万tC₉综合利用项目所生产的聚合级异戊二烯资源,目前已经开发出LHIR-60等不同门尼粘度指数的产品,性能指标达到或部分超过进口的俄罗斯SKI-5PM和日本2200产品的性能指标,完全可以满足用户的需求。

2 我国聚异戊二烯橡胶的供需现状及发展前景

2.1 供需现状

我国聚异戊二烯橡胶主要用于全钢载重汽车子午线轮胎的胎圈钢丝部位,可以改善胶料的加工性能,胶料的流动性好,钢丝的表面附胶均匀,

同时胶料具有较高的硬度和较好的抗撕裂性能和耐疲劳性能。斜交轮胎也曾使用过聚异戊二烯橡胶,主要是取代NR,降低生产成本。以20份聚异戊二烯橡胶取代NR用于胎面胶,或用30份聚异戊二烯橡胶等量取代NR用于胎体胶,配方和生产工艺无需调整即可使用,对轮胎的综合性能无不利影响。用15份聚异戊二烯橡胶等量取代NR用于内胎胶料可以提高生产效率,降低能耗,成品的性能均符合要求。除此之外,聚异戊二烯橡胶也可以用于胶管、胶带等的生产。用聚异戊二烯橡胶代替NR用于夹布胶管中,胶料具有良好的加工性能,不需要过滤和塑炼,可有效地降低能耗,简化工序。配方中使用60份聚异戊二烯橡胶等量代替NR,再在配方中加入0.2~0.5份硫化促进剂,有延迟硫化的作用。聚异戊二烯橡胶比NR透明性好,又具有NR的加工性能,因此可

以代替NR用于制备胶鞋。

2009年以前我国没有聚异戊二烯橡胶工业生产装置,完全依赖进口。2007年我国聚异戊二烯橡胶进口量为5.32万t,创历史最高记录。2008年,受世界金融危机的影响,我国橡胶工业对聚异戊二烯橡胶的需求减少,进口量下降到3.31万t,同比减小37.8%。2009年聚异戊二烯橡胶进口量为3.61万t,同比增长9.1%,其中初级形状聚异戊二烯橡胶的进口量为1.14万t,同比减小6.5%;聚异戊二烯橡胶板、片带的进口量为2.47万t,同比增长18.2%。2010年4月广东茂名鲁华化工有限公司年产1.5万t工业装置的建成投产结束了我国无聚异戊二烯橡胶工业生产的历史。近几年我国聚异戊二烯橡胶的进口情况见表1。

近年来,随着我国轮胎工业的快速发展,对聚

表1 近几年我国聚异戊二烯橡胶的进口情况

年 度	初级形状		板、片、材		合 计	
	进口量/万 t	进口平均价格/ (美元·t ⁻¹)	进口量/万 t	进口平均价格/ (美元·t ⁻¹)	进口量/万 t	进口平均价格/ (美元·t ⁻¹)
2003年	3.73	1082	0.32	1594	4.05	1122
2004年	3.18	1239	0.54	1547	3.72	1283
2005年	1.13	1584	0.51	1950	1.64	1698
2006年	1.08	1923	1.08	2192	2.16	2057
2007年	1.46	2121	3.86	1948	5.32	1996
2008年	1.22	2926	2.09	2912	3.31	2918
2009年	1.14	2365	2.47	1841	3.61	2011

异戊二烯橡胶的需求量不断增加。2000年我国聚异戊二烯橡胶的表观消费量为1.81万t,2007年达到5.16万t,2000~2007年表观消费量的年均增长率达到16.14%。2008年受世界经济危机的影响,世界轮胎及其相关产业对聚异戊二烯的需求量下降,导致表观消费量下降到3.02万t,同比下降41.5%。2009年表观消费量为3.17万t,同比增长4.9%。

2.2 发展前景

2.2.1 NR 缺口大为聚异戊二烯橡胶的发展提供了广阔的市场空间

聚异戊二烯橡胶与NR的发展密切相关。目前我国已经成为世界上最大的橡胶消费国,

NR和合成橡胶的消费量均位居世界第一。虽然国内NR产量有所增长,但表观消费量增长更快。2004年我国NR的消费量为185.2万t,2006年达到214.6万t,2009年NR消费量达到233.7万t,而产量只有约63万t,自给率26.9%,低于国际公认的30%的安全保障线,对国外市场的依存度较大。近年来我国NR的供需情况见表2。

轮胎工业的发展将继续拉动我国橡胶市场需求的的增长,预计2012年我国NR的需求量将达到约300万t,其中轮胎用NR需求量约为220万t,而我国可供植胶的土地资源有限,干胶大规模扩产的可能性不大。因此,受国际市场NR供应紧

表2 近年来我国NR的供需情况

项 目	2003年	2004年	2005年	2006年	2007年	2008年	2009年
产量/万t	56.5	57.4	51.1	53.8	58.9	54.8	63.0
进口量/万t	120.3	127.9	140.7	161.2	164.8	168.2	171.1
出口量/万t	0.2	0.1	0.5	0.4	0.5	0.2	0.4
表观消费量/万t	176.6	185.2	191.3	214.6	223.2	222.8	233.7
进口依存度/%	68.1	69.1	73.5	75.1	73.8	75.5	73.2

张和国产胶增产潜力有限的双重制约,进口依赖性将更为严重,大力发展NR的代用胶是缓解市场供需矛盾的一个重要措施。虽然通过现代技术手段可以将多种合成橡胶并用,以替代NR使用,但是由于聚异戊二烯橡胶在分子结构和性能方面与NR十分类似,因此,它仍是NR的最佳替代品,在很多场合下具有其他橡胶品种无法取代的优势。

据测算,在聚异戊二烯橡胶价格合理的条件下,预计2012年我国聚异戊二烯橡胶的表观消费量将达到约5万t,潜在需求量将超过11万t。因此,从战略的角度考虑,我国应加快聚异戊二烯橡胶的发展,减少NR的进口,保障相关行业健康、稳步、快速发展。

2.2.2 乙烯工业的快速发展为聚异戊二烯橡胶生产提供了原料保障

聚异戊二烯橡胶的单体异戊二烯成本约占其生产总成本的70%以上,因此能否有廉价稳定的单体来源是决定其发展的关键因素。异戊二烯的生产方法有合成法、戊烷或戊烯脱氢法和裂解C₅溶剂抽提法等数种工艺路线。根据测算,从乙烯副产的裂解C₅馏分采用抽提法工艺路线分离异戊二烯是投资及生产成本最低、最具有竞争力的工艺路线。

近年来,我国乙烯工业发展迅速。今后几年,我国将形成多个年产能力在80万~100万t的大型乙烯生产基地,C₅资源将日益丰富,加上C₅分离技术的日益完善与成熟,C₅分离装置的建设步伐逐步加快,异戊二烯资源量将不断增加。目前,我国C₅分离的生产厂家主要有上海石油化工股份有限公司(年生产能力为21.5万t)、山东玉皇化工有限公司(年生产能力为24万t)、齐鲁淄博乙烯鲁华化工有限公司(年生产能力为13万t)、濮阳市新豫石油化工有限责任公司(年生产能力

为5万t)等,总生产能力已经达到63.5万t。另外,与中石化镇海炼化公司年产100万t乙烯装置对接的宁波金海德旗公司年产15万tC₅分离项目正在建设之中,兰州石油化工公司正在建设年产26万tC₅分离装置,抚顺高新开发区年产15万t的C₅分离装置也已经开工。此外,南京化工园区金浦石化计划建设年产15万tC₅分离装置,中国石油天然气集团公司计划集中东北地区的裂解C₅馏分建设年产20万t的分离装置。随着多套C₅利用装置的建成投产,我国异戊二烯资源将得到很大发展,能够逐渐满足我国聚异戊二烯橡胶装置的原料需求。

2.2.3 合成技术已经达到工业化水平

经过多年的研究开发,我国在聚异戊二烯橡胶的研究开发上取得了很大的进展,中科院长春应用化学研究所先后成功开发采用钛系和稀土催化剂体系的聚异戊二烯橡胶合成技术;吉林石油化工有限公司研究院以及锦州石油化工有限公司先后完成了稀土聚异戊二烯橡胶的中试研究开发,并取得很大进展,年产千吨级聚异戊二烯橡胶中试装置正在紧张建设中,万t级软件工艺包已经完成,年产4万t软件包前期工作全面展开;青岛科技大学以及北京燕山石油化工有限公司等也开展了相关的研发工作;另外,广东茂名鲁华化工有限公司年产1.5万t聚异戊二烯橡胶项目顺利投产,这些都为我国聚异戊二烯橡胶的工业化、规模化发展奠定了强有力的技术支撑。

3 发展建议

(1)加快聚异戊二烯橡胶的发展步伐。从今后我国战略发展的角度来看,我国必须加快聚异戊二烯橡胶的生产步伐,这样不仅可以缓解我国橡胶消费过分依赖国外进口的状况,而且可以大大提升C₅资源的利用。但是需要注意的是,聚异

戊二烯橡胶的发展受 NR 需求以及价格的影响很大,另外,聚异戊二烯橡胶的主要原料异戊二烯成本占总生产成本的 70% 以上,异戊二烯的价格也是制约其发展的一个重要条件,必须加以关注。

(2) 进一步加快技术开发,重点是催化体系的研究和开发。虽然我国在聚异戊二烯橡胶尤其是在稀土聚异戊二烯橡胶的研究开发方面取得了很大的进展,但是目前聚异戊二烯橡胶的合成技术还不完善,稀土催化合成的聚异戊二烯橡胶与 NR 在性能上还有一定差距,其顺式-1,4-结构含量、胶液粘度、门尼粘度等指标还有待调整。因此,今后工作重点是开发催化体系及催化技术,进一步提高顺式-1,4-结构含量,使聚异戊二烯橡胶在结构上具有高的链规整性(高顺式含量和序列分布)、可控的相对分子质量(窄的相对分子质量分布)和极性化的高分子链(末端改性等),并降低粘度,改善橡胶的综合性能。

(3) 国家有关政策应该大力支持聚异戊二烯橡胶项目的发展。应鼓励需求量大的用户共同参与投资建设和经营工业化生产装置,同时要继续积极争取国家有关部门的关注和政策支持。如果国家对聚异戊二烯橡胶给予税赋支持,使聚异戊二烯橡胶售价低于 NR 或持平,则将更有利于聚异戊二烯橡胶的推广应用。

(4) 对裂解 C_5 馏分进行综合利用,以降低聚异戊二烯橡胶的生产成本。为了降低聚异戊二烯

橡胶的生产成本,选择技术经济性合理的单体生产路线十分重要。在现有的工业生产方法中,裂解 C_5 馏分抽提是最经济的。随着石油化工企业的发展,我国各乙烯裂解装置的生产能力不断扩大, C_5 资源也随之增加,对裂解 C_5 馏分进行综合利用,除利用 C_5 馏分中的异戊二烯外,还要最大限度地利用其它组分如同戊二烯和环戊二烯等,以降低异戊二烯产品的生产成本。

(5) 开发高端产品,提升我国轮胎等行业技术水平。在通用聚异戊二烯橡胶达到一定市场占有率后,应该开发高附加值的聚异戊二烯橡胶牌号产品,以适应特殊制品和材料的需求,满足国内实际生产需求,进一步提升我国轮胎等行业的技术水平。

(6) 加快产品应用研究步伐。除了广东茂名鲁华化工有限公司年产 1.5 万 t 生产装置外,青岛伊科思新材料股份有限公司建设年产 3 万 t 装置,抚顺经济开发区开始建设年产 4 万 t 异戊橡胶生产装置,宁波经济开发区也准备建设年产 5 万 t 生产装置,预计在 2012 年前后我国将形成一定规模的聚异戊二烯橡胶生产能力。虽然聚异戊二烯橡胶的潜在消费量较大,但仍有待于进行进一步的应用研究,因此,在扩大产能的同时,应该加快聚异戊二烯橡胶在轮胎或其他领域的应用研究,以便在多套装置建成投产后,能够消化吸收所生产的产品,避免造成装置开工率不足的局面。

陕西延长首条子午线轮胎生产线即将投产

日前,陕西省首条子午线轮胎生产线在延长石油集团橡胶公司顺利实现全线贯通,不久将正式投产,初期年生产能力为 60 万套。

该项目总规模为年产 2000 万条子午线轮胎,其中包括全钢子午线轮胎 400 万条、半钢子午线轮胎 1600 万条。预计总投资 48 亿元,用 5 年时间分 2 期建成。如今,占地面积 24746 m^2 的 101[#] 炼胶车间已完成封顶和室内外装修工

程,具备了炼胶投用条件。全国长度最大、跨度最大的 102[#] 全钢子午线轮胎车间长 522 m,宽 174 m,面积共 90828 m^2 ,比正常建设周期提前近 2 个月完成主体工程建设。建筑面积 3120 m^2 的总变电站现已投入正常使用,并向各机台送电一次成功。炼胶系统的密炼机、上辅机、控制系统、炼胶机和冷却系统全线贯通,具备了投产条件。

艾 丰