

我国溶聚丁苯橡胶的生产现状及发展建议

何海燕

(中国石化北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:介绍溶聚丁苯橡胶(SSBR)的结构特点和工业生产技术。综述近年来国内外SSBR的生产情况,对国内SSBR的市场前景进行分析,认为未来几年国内SSBR的需求将继续增长,SSBR行业仍具有较大的发展空间。分析了目前我国SSBR装置开工率不高的原因,并针对我国的现状,提出了努力降低SSBR生产成本、提高SSBR产品质量的均一性和大力开发特种高性能SSBR新产品行业发展建议。

关键词:溶聚丁苯橡胶;结构特点;生产技术;生产现状;发展建议

中图分类号:TQ333.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2016)03-0131-05

溶聚丁苯橡胶(SSBR)是由丁二烯和苯乙烯两种单体以烷基锂为引发剂,在烃类溶剂中采用阴离子溶液聚合工艺制成的无规共聚物,具有耐磨、耐屈挠、耐寒、生热低和滚动阻力小等优点。目前世界上80%的SSBR用于高性能轿车轮胎的制造,20%用于制鞋和塑料改性^[1]。我国目前有近40万t·a⁻¹的SSBR产能,但产量却只有几万吨,大量装置不是处于停产就是转产丁苯热塑性弹性体或低顺式聚丁二烯橡胶。

本工作综述SSBR的发展历程、结构特点和国内外SSBR的生产现状和消费情况,并针对我国的现状,提出了行业发展建议。

1 SSBR的发展历程

SSBR最早由美国飞利浦公司和费尔斯通公司于20世纪60年代相继实现工业化,经过50多年的发展,目前在美国、日本、德国、法国和中国等十几个国家已有约30多套SSBR生产装置,年总生产能力已达170万t以上^[2]。

纵观SSBR的发展,其技术进展可分为3个阶段^[3]。第1代的SSBR代表性产品是美国飞利浦公司和费尔斯通公司于20世纪60年代中期先后成功开发的采用有机金属锂引发阴离子聚合制得的SSBR,SSBR的工业化生产通常使用烷基锂作为

引发剂,使用烷烃或环烷烃为溶剂,四氢呋喃为无规剂,醇类为终止剂,产品结构中的结合苯乙烯含量或乙烯基含量相对较低。20世纪70年代末期,随着聚合技术的不断进步,SSBR生产技术得到较快发展。通过对苯乙烯、乙烯基含量及序列分布的调整和分子链端改性技术来改善SSBR产品的综合性能,比较均衡地解决了胎面胶的滚动阻力与抗湿滑性能这对矛盾,从而诞生了第2代SSBR。第3代SSBR是运用集成橡胶(SIBR)^[4]理念,加入异戊二烯作为第三单体,通过分子设计和链结构的优化组合,最大限度地提高了橡胶的综合性能,但由于SIBR的生产成本过高,也只有少数企业小批量试制了一些高性能轮胎^[5],并未真正实现大规模工业化生产。目前工业化生产的SSBR基本上是第2代产品及其改进产品^[6]。

2 SSBR的结构特点及其与乳聚丁苯橡胶(ESBR)的区别

丁苯橡胶(SBR)分为SSBR和ESBR,二者结构相近,应用领域也基本相同^[7]。SSBR和ESBR中苯乙烯和丁二烯单元在分子链中均是无规分布,分子链中均有4种结构单元,即苯乙烯单元(S)、丁二烯单元的1,2-结构(V)、丁二烯单元的顺式-1,4-结构(C)、丁二烯单元的反式-1,4-结构(T)。但SSBR与ESBR的聚合机理不同,ESBR是自由基聚合,SSBR是阴离子聚合,两者在结构上就有很多差异。SSBR与ESBR在丁二烯链节的链接方式

作者简介:何海燕(1973—),女,四川南部县人,中国石化北京化工研究院高级工程师,硕士,主要从事合成橡胶的合成和改性研究。

上不同:ESBR中丁二烯结构含量相对固定,C结构质量分数约为0.12,T结构质量分数约为0.685,V结构质量分数约为0.195;而SSBR中丁二烯单元的3种结构可在很宽范围内根据性能要求进行调节,其中C结构质量分数可为0.1~0.35,T结构质量分数可为0.17~0.52,V结构质量分数可为0.13~0.73。由于阴离子聚合的特点,丁二烯与苯乙烯单体在聚合时的表观竞聚率不同^[8],两种单体同时存在时,在不加调节剂的情况下,丁二烯先参与聚合,待其反应完全后,苯乙烯再参与聚合,生成的是长序列聚丁二烯嵌段和聚苯乙烯嵌段组成的嵌段共聚物。为了合成丁二烯与苯乙烯单体无规共聚的SSBR,工业上普遍使用调节剂改变丁二烯和苯乙烯的表观竞聚率,从而达到两种单体在分子链中的无规分布。SSBR生产工艺和调节方式的不同会导致苯乙烯分布(无规、部分微嵌段、长嵌段等)、支链数量和链段中1,2-丁二烯结构含量和分布的不同^[9]。由于阴离子聚合SSBR结构的多样性,可通过分子设计得到不同结构的SSBR,因此获得不同性能,从而更好地平衡高性能轮胎滚动阻力、抗湿滑性和耐磨性能,满足高性能轮胎使用中的个性需求^[10]。SSBR结构的多样性,对工业生产过程的控制提出了较高要求,产品的均一性也直接影响了产品的使用性能。

目前已商业化的SSBR牌号有200多个,按SSBR产品中S结构含量不同,SSBR产品大致可分为4类^[11]:S结构质量分数大于0.3,这种产品刚性增大,弹性下降,永久变形和滚动阻力上升,通常不用于轮胎,多用于鞋底、海绵制品和地板料;S结构质量分数为0.2~0.25,这种产品是轮胎胎面的主要胶种,适当控制SSBR中的V结构,可得到性能优异的胎面用胶;S结构质量分数小于0.2,是轮胎专用胶;带有渐变型嵌段S结构的SSBR,大约有30个牌号,主要用于非轮胎制品和塑料改性等方面。

3 SSBR的工业生产技术及其与ESBR的比较

SSBR的工业生产主要包括聚合、闪蒸浓缩、掺混汽提、聚合物后处理和溶剂回收精制几个过程。除聚合过程按进料方式的不同,分为间歇聚合工艺和连续聚合工艺外,其他过程都是连续性

生产。

美国飞利浦公司首先开发出以间歇工艺为主的SSBR技术,其特点是聚合物料停留时间分布均一、聚合工艺较易控制、品种牌号切换灵活。通过原料和调节剂的分批加入,可用分子设计手段生产特殊结构和性能的牌号产品,但操作切换频繁、操作周期长,影响产品的质量均一性,相对分子质量分布较窄,反应物系在聚合过程中的粘度变化大,微观结构中丁二烯的1,2-结构含量调节范围一般较窄。

费尔斯通公司首先实现了多釜串联的SSBR连续聚合工艺,日本旭化成公司在此基础上开发了单釜连续聚合工艺,拜耳公司开发了双釜连续聚合工艺。连续工艺在生产效率、能耗、产品质量和过程稳定性等方面有优势,适用于单一品种的大规模生产,产品质量比较稳定均一,相对分子质量分布较宽,聚合度分布一般较窄,由于连续进料和出料,装置利用率高、生产费用较低^[12],连续法SSBR生产工艺与间歇法相比生产成本大约低8%。两种工艺生产SSBR的原材料及公用工程消耗见表1^[13]。

表1 连续法与间歇法生产SSBR的原材料及公用工程消耗对比

项 目	连续法		间歇法	
	费尔斯通	拜耳	日本JSR	比利时Fina
原材料消耗/kg				
丁二烯	760	750	770	760
苯乙烯	256	255	240	251
溶剂	24	9.8	36~40	17
引发剂	—	1.2	—	0.731
公用工程消耗				
电量/MJ	1 188	828	2 250	1 872
蒸汽量/t	2.78	3.00	5.70	5.20
循环水量/t	280	120	500	400
氮气体积/m ³	25	25	58	100

注:以每吨干胶为基准。

ESBR的聚合工艺按聚合温度可分为热法(50℃)和冷法(5℃)两种^[14],两种方法都既可采用间歇也可采用连续聚合工艺。但由于热法聚合产品的支化度高、硬度大、较难加工,而间歇聚合的工艺生产效率低、产品均一性差且能耗高,目前ESBR的工业生产大多数采用低温连续工艺。各装置生产的ESBR产品质量相对均一稳定,在生产

成本方面也较有优势。全球SBR装置约有75%的产能是以ESBR低温连续工艺为基础。ESBR生产过程中需大量添加剂,如调节剂、乳化剂、扩散剂、电介质和除氧剂等,对环境也造成一定影响。ESBR由于其V结构含量相对较低,在高性能轮胎中的使用有一定局限性。SSBR和ESBR的原材料和公用工程消耗见表2^[13]。

表2 SSBR和ESBR的原材料和公用工程消耗

项 目	SSBR (Fina)	ESBR (JSR)
原材料消耗		
丁二烯量/t	0.760	0.715
苯乙烯量/t	0.258	0.223
溶剂量/t	0.030	—
催化剂和化学品费用/美元	210	140
公用工程消耗		
蒸汽量/t	5.05	1.75
冷却水量/t	260	190
电量/MJ	1 908	2 268
氮气流/t	135	5.7
制冷剂/t	3.8	—
压缩空气量/t	70	280

注:同表1。

SSBR与ESBR相比,由于使用单体相同,在单体消耗方面,二者相差不大;但SSBR的公用工程消耗比ESBR高,这主要是由于SSBR在阴离子聚合过程中对体系中空气、水和外来杂质的要求较高,在凝聚、后处理和溶剂回收精制方面消耗了大量的蒸汽和氮气;同时SSBR使用的引发剂、无规调节剂、偶联剂和其他化学品的总价格也比ESBR所用助剂的价格高。综合两方面因素,SSBR的生产成本比ESBR高约27%。

综上所述,在生产成本方面,SSBR比ESBR高,用间歇法生产的SSBR又高于用连续法生产的SSBR。

4 国内外SSBR的生产情况

在欧美、日本等发达国家和地区,合成橡胶(SR)品种总的产量增长率仅为0.6%~1.4%,但由于SSBR阴离子聚合的分子结构可设计性及其用于汽车轮胎所表现出来的低滚动阻力和高抗湿滑性,使其得以迅速发展,产量年增长率达到了5.4%~6.4%,成为增长最快的SR品种之一。

近年来,环境问题(节省资源、环保)受到高

度重视,降低汽车燃油消耗是保护环境的有效措施。欧盟、日本、韩国和美国等国家和地区纷纷开始实施轮胎标签法,中国也于2014年10月开始实施《轮胎行业准入条件》,重点强调轮胎的节能环保,规定了轮胎产品的质量标准。下一步如果我国实现强制轮胎标签分级,必将促进高性能绿色环保轮胎的发展。绿色轮胎是具有安全、节能和环保、耐磨等特点的高性能轮胎,要求具有优异的抗湿滑性能、良好的耐磨性能和低的滚动阻力^[15]。SSBR耐磨、耐屈挠、耐寒、生热低和滚动阻力小等优点正好顺应了绿色轮胎的发展趋势,SSBR是目前世界各国重点研究、开发和生产的新型SR品种之一,具有广阔的开发和应用前景。在我国《新材料产业“十二五”重点产品目录》中,也明确将SSBR列为我国重点发展的材料。我国轮胎产业对于SSBR的需求也必将有大幅上升。

根据世界合成橡胶生产者协会(IISRP)统计,2014年世界SSBR的总产能约为176.9万t^[16],主要生产厂家及产能为:米其林公司23.8万t·a⁻¹,日本旭化成公司21.3万t·a⁻¹,普利司通公司19.0万t·a⁻¹,美国斯泰隆(Styron,现更名为Trinseo)公司16.0万t·a⁻¹,朗盛化学公司14.0万t·a⁻¹,固特异公司12.5万t·a⁻¹,中国石化10.2万t·a⁻¹,中国石油10万t·a⁻¹,日本瑞翁公司8.9万t·a⁻¹,日本JSR公司8.5万t·a⁻¹,西班牙戴纳索(Dynasol)公司7.0万t·a⁻¹,韩国锦湖公司6.0万t·a⁻¹,韩国LG化学6.0万t·a⁻¹。日本瑞翁公司2014年在新加坡建成4万t·a⁻¹的SSBR装置,计划2016年年初建设第2条SSBR生产线,产能将达到7万~8万t·a⁻¹的水平。2013年全球SSBR的总产能为141.6万t·a⁻¹,产量为93万t·a⁻¹,装置开工率为65.5%^[17]。

我国SSBR的开发相对较晚,但发展速度较快,生产规模已由20世纪90年代的6万t·a⁻¹发展到目前的44.2万t·a⁻¹,共7套生产装置,分别为中石化下属的北京燕山分公司3万t·a⁻¹间歇生产装置、广东茂名分公司3万t·a⁻¹间歇生产装置、上海高桥分公司4.2万t·a⁻¹单釜连续生产装置,中石油新疆独山子公司10万t·a⁻¹生产装置,山东华懋新材料有限公司10万t·a⁻¹生产装置,中国兵器工业集团下属的山西北方兴安化学工业有限公司和戴纳索公司合资组建的辽宁北方戴纳索合成橡胶有限公

司10万 $t \cdot a^{-1}$ 生产装置和镇江奇美有限公司的4万 $t \cdot a^{-1}$ 生产装置。

虽然国内SSBR的产能迅速扩大,但目前装置的开工率一直不高,国产SSBR的市场份额还很低,国内用户也不稳定。2015年中石油新疆独山子公司的SSBR产品进行了连续量产,年产量达到4万t,但其9 000元 $\cdot t^{-1}$ 的价格,也仅仅与ESBR的市场价格相当,在使用上也只是部分取代ESBR用于制鞋和轮胎产业,并不能满足高性能轮胎的使用要求。目前国内SSBR的市场需求量约15万 $t \cdot a^{-1}$,国内大部分使用SSBR的轮胎企业都使用进口SSBR。我国海关数据中没有对SSBR和ESBR进行严格区分,SSBR的进口情况只能参考SBR的进口量数据。2013年我国SBR的进口量为35.14万t,2014年SBR的进口量为32.82万t,2015年1—10月SBR的进口量为31.6万t。SBR是七大SR胶种中进口量最大的胶种。

我国的SSBR主要从德国、日本、韩国等国家进口。我国SSBR的进口主要以进料加工贸易、一般贸易以及保税区仓储转口货物等贸易方式为主。国产SSBR将主要考虑替代一般贸易方式进口SSBR。从一般贸易方式的进口牌号来看,旭化成公司的3830,3835和锦湖公司的6270进口量位列前三,这3个牌号的技术指标见表3^[18],均为中、高结合苯乙烯和乙烯基含量的充油橡胶。进口量均超过2 000 t,进口价格处于中低水平,从进口价格看与现市场的国产SSBR还有每吨3 000多元的价格差。用户主要为日资、韩资和内资企业。

表3 主要进口SSBR产品牌号的技术指标

技术指标	SSBR产品牌号		
	旭化成3830	旭化成3835	锦湖6270
门尼粘度			
[ML (1+4) 100 °C]	65	53	47
结合苯乙烯质量分数	0.330	0.355	0.250
乙烯基质量分数	0.34	0.40	0.63
填充油	37.5份残余芳烃油	37.5份残余芳烃油	37.5份环保芳烃油

5 我国SSBR装置开工率不高的原因分析和发展建议

目前我国SSBR的消耗增长比率大大滞后于国外,装置开工率不高主要受以下方面影响。

用于轮胎生产的橡胶材料中,SSBR、ESBR、天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR)可部分相互替代^[19]。ESBR的抗湿滑性较好,但滚动阻力较大;NR和BR的滚动阻力小,但抗湿滑性差;SSBR具有耐磨、耐寒、生热低和弹性好等优点,抗湿滑性和滚动阻力综合性能较好^[20]。在轮胎胎面胶生产中,各轮胎企业会依据当期SSBR,ESBR,NR和BR胶种的价格,选择不同的胶种和用量,再通过对橡胶加工助剂和加工工艺进行调整来得到合适的胎面胶配方,以获得适用的胎面胶性能。近年来NR供应充足,价格连连暴跌,对成本偏低的ESBR生产都造成了冲击,对成本较高的SSBR的推广应用造成了更大影响。

轮胎胎面胶制造工艺较为复杂,涉及到橡胶材料和补强材料的选择、配方的优化、加工工艺的调整等多个环节^[21],橡胶材料的选取固然重要,但加工工艺和配方往往是橡胶制品最终性能的决定因素。我国SR生产技术的研发和橡胶后加工应用技术的研发分属不同系统,SR技术的研发在能源公司,而橡胶后加工应用研究分属于不同的轮胎企业。受国内加工应用条件的限制,目前只有几家大型轮胎企业在从事SSBR的使用研究,国内大多数中、小轮胎企业在加工设备及配合技术等方面尚不具备开发条件,不改变加工工艺和配方,仅对不同胶种和牌号进行替换,不能使SSBR达到最优使用性能,影响了SSBR新牌号的市场推广。

国内高速公路时速限制为110~120 km $\cdot h^{-1}$,而国外已经达到160 km $\cdot h^{-1}$ 以上,高速轮胎对橡胶主材有更高要求,SSBR由于结构可调节性强,能达到高性能轮胎的使用要求。国内市场对高性能轮胎的需求不迫切,使用低成本的ESBR已经能够满足现轮胎使用的性能要求,也影响了成本更高的SSBR的推广应用。

SSBR的结构相对复杂,在分子链中具有S,C,T,V四种结构单元,每个单元的含量和分布都会影响SSBR的性能。现阶段SSBR的产品标准还仅仅停留在门尼粘度和S,T结构的质量分数方面,不能反映产品的不同微观结构。具有相同指标的SSBR产品由于微观结构不同而具有不同的性质,从而影响用户的使用。国内SSBR产品主要采用间歇法生产,在工业化生产中每批次SSBR产品的

均一性有待提高,不同批次产品在使用过程中性能存在差异,不利于下游轮胎用户的使用。

国产SSBR的品种牌号较少,从产品性能上不能满足各种制品的要求。目前国内企业所产SSBR均属第1代SSBR,还不能依据高性能轮胎的要求,设计SSBR胶种的结构再配以适用的加工应用配方,从而达到特种高性能轮胎的使用需求。总体上我国目前低端SSBR生产过剩,高端SSBR需求迫切,仍需大量进口以弥补空白。

针对我国目前SSBR产品生产、应用中存在的问题,为提高SSBR装置的开工率,提升SSBR产品的市场竞争力,应重点关注以下几个方面。

(1) 努力降低SSBR生产成本。由于SSBR在使用中与ESBR, BR和NR的部分替代性,SSBR的生产成本直接影响了SSBR的用量。SSBR的成本高主要体现在引发剂、调节剂等化学品的选用和公用工程中蒸汽、氮的大量消耗上。可通过选用新型高效调节剂和引发剂,不断地优化SSBR生产工艺条件,提高凝聚过程的效率,减少蒸汽消耗来达到降低SSBR生产成本的目的。

(2) 提高SSBR产品质量的均一性。我国SSBR工业化生产时间不长,现有SSBR生产的控制指标相对较宽,不同批次的SSBR产品指标相同,但具有不同的结构,使用性能不同,不利于下游企业的使用。建议针对高性能牌号细化过程控制指标,对于间歇聚合,将指标细化到每釜SSBR的苯乙烯分布(无规、部分微嵌段、长嵌段等)、支链数量及链段中S, C, T和V结构含量测定,将结构相同产品作为一个定型牌号,供特定用户使用。

(3) 大力开发特种高性能SSBR新产品。加强SSBR科研、生产和用户的联系,针对不同应用领域和最终用户组建SSBR产、销、研、用开发团队,整合研究机构、SSBR生产企业和轮胎生产企业的力量,共同完成SSBR新产品、新牌号的开发和应用。充分发挥SSBR结构调节范围大的优点,针对不同应用领域的个性化需求,综合考虑加工应用配方要求,灵活应用高分子设计和优化改性方法,研发出SSBR新产品、新牌号;在生产环节精确操作、严格控制各项指标,达到SSBR均一稳定生产;在轮胎生产企业进一步优化混炼配方和加工工艺,充分发挥SSBR胶种的优良性能,将SSBR更多

地应用到轮胎生产,从而提升我国轮胎品质,满足汽车工业对轮胎节能降耗和绿色环保的要求。

参考文献:

- [1] 楼峥芳. 我国溶聚丁苯橡胶工业的现状和展望[J]. 石化技术, 2005, 12(2): 48-52.
- [2] 崔小明. 我国丁苯橡胶的供需现状及发展前景分析[J]. 化学工业, 2015, 33(9): 41-44.
- [3] 史工昌, 王锋, 杨绮波, 等. 溶聚丁苯橡胶国内外生产现状及发展建议[J]. 弹性体, 2013, 23(2): 77-83.
- [4] 徐林, 康新贺, 王妮妮, 等. 锡偶联充油苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物的结构、性能及应用[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(2): 86-91.
- [5] 魏绪玲, 魏玉丽, 龚光碧, 等. 高性能集成橡胶SIBR的合成与应用[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 319-322.
- [6] 崔震. 溶聚丁苯橡胶聚合技术的专利文献进展及战略布局[J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(6): 413-417.
- [7] 王金鹏, 徐克琪, 陈伟, 等. 我国丁苯橡胶市场分析及展望[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(12): 4-7.
- [8] 梁爱民. 溶聚丁苯橡胶生产技术现状及发展趋势[A]. 中日橡胶技术交流会论文集[C]. 青岛: 中国化工学会橡胶专业委员会, 2003: 5225-5229.
- [9] 张颖, 王浩, 郑蕊, 等. 苯乙烯无规均匀分布的中乙烯基溶聚丁苯橡胶的合成及性能[J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(4): 268-273.
- [10] 蒋鹏程, 陈福林, 曹有名, 等. 绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(4): 334-338.
- [11] 王德充, 梁爱民, 韩丙勇, 等. 锂系合成橡胶及热塑性弹性体[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008: 277.
- [12] 李勇, 易建军, 陈继明, 等. 溶聚丁苯橡胶生产技术现状及发展建议[J]. 弹性体, 2014, 24(1): 78-82.
- [13] 赵旭涛, 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 433-436.
- [14] 张洪林. 乳聚丁苯橡胶的生产技术进展[J]. 中国橡胶, 2009, 25(8): 37-40.
- [15] 于清溪. 轮胎的绿色特性与发展[J]. 橡塑技术与装备, 2013, 39(1): 21-32.
- [16] 王玉瑛, 邵帅. 丁苯橡胶产业现状及发展建议[J]. 中国石油和化工经济分析, 2015(2): 50-53.
- [17] 杨秀霞. 国内外丁苯橡胶市场回顾及展望[J]. 当代石油石化, 2014(12): 1-6.
- [18] 李花婷, 蔡尚脉, 王清才, 等. 绿色轮胎用橡胶材料的研究进展[J]. 橡胶科技, 2014, 12(4): 5-9.
- [19] 郑昆, 顾培霜, 陈松, 等. 溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面体系中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(4): 6-9.
- [20] 田珍珍, 龚光碧, 董静. 溶聚丁苯橡胶结构与性能关系及其改性方法[J]. 当代化工, 2015, 44(11): 2638-2641.
- [21] 陈志宏. 汽车轮胎胎面胶的性能与配方发展[J]. 轮胎工业, 2003, 23(3): 131-137.

收稿日期: 2016-01-05