

2000 年我国合成橡胶工业发展之己见

赵天然

(中国石油化工总公司合成橡胶技术开发中心 730060)

摘要 阐明了 2000 年我国合成橡胶工业应该达到的总体目标,即扩大生产能力、增加产量;达到通用胶种基本齐全、优化产品内在质量、增加品种牌号、提高总体生产水平;开发一批高性能弹性体。建议增加投入,强化基础研究,集中精力抓好中试技术开发,合理安排重点工业试验,开发和引进空缺胶种生产技术,努力改造现有生产装置。

关键词 合成橡胶,发展目标

随着石油化学工业建设速度的加快,我国的合成橡胶工业得到较为迅速的发展。据估计,1995 年全国合成橡胶的总产量约达 42.9 万 t(不含胶乳和特种橡胶),居世界第 6 位;橡胶的总消耗量约为 143 万 t(含 NR 消耗量 78.7 万 t),居世界第 3 位,占世界橡胶总消耗量的 9.4%,其中合成橡胶消耗量占世界合成橡胶总消耗量的 6.9%。据初步测算,到 2000 年我国合成橡胶的产量仅能达到 67.8 万 t,而橡胶的总消耗量将达 180 万—190 万 t。若合成橡胶的使用比例按 50% 计,则合成橡胶的消耗量为 90 万—95 万 t。由此可以看出,我国将面临合成橡胶严重短缺的局面。对此,我国在 90 年代后期除需通过适宜途径扩大通用胶种基础牌号的生产能力和增加产量之外,还应该在强化应用性基础研究的同时,开发一定数量的新品种,尽快组织生产,以缓解合成橡胶严重短缺的局面。

1 总体目标

2000 年我国合成橡胶工业应该达到的总体目标是扩大生产能力、增加产量;达到通用胶种基本齐全、优化产品内在质量、增加品种牌号、提高总体生产技术水平;开发一批高性能弹性体。

1.1 扩大生产能力增加产量

目前,中国已进入世界橡胶消耗大国之

列。从上面述及的合成橡胶产耗关系来看,到 2000 年我国合成橡胶将短缺 22.2 万—27.2 万 t。若将 76.3 万 t 的总生产能力按 100% 开工率计,仍然短缺 14 万—19 万 t。对此,希望国家采取有力措施,统筹安排,在 90 年代后期扩大合成橡胶生产能力的基础上,将 SBR 和 BR 的生产能力分别提高 4 万—8 万 t 和 4 万—6 万 t,新建 2 万 t 的 IR 生产装置,CR 生产能力提高 1 万—2 万 t,热塑性弹性体增加 1 万—2 万 t,使我国合成橡胶的总生产能力达到 87.3 万—96.3 万 t,产量基本满足市场需求。

1.2 提高总体生产技术水平

1.2.1 乳聚丁苯橡胶(ESBR)

对于本胶种,应该采取合理调整聚合配方、优化工艺条件、生产过程采用计算机控制等手段,使原材料丁二烯和苯乙烯的消耗量,分别降至每吨橡胶 715 和 223kg 左右;助剂消耗量达到设计值;公用工程中的循环冷却水、聚合软水、新鲜水、蒸汽和电能,分别降至每吨橡胶 155,4.2,3.0,3.0t 和 305kW·h;三废中的废胶、废气进行综合利用,废水排放量 $\leq 80-100\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。开发聚合时间为 10—12h、单体聚合转化率为 70%±2%的生产技术。增加高苯乙烯 SBR、预交联 SBR、粉末 SBR 等品种牌号。

1.2.2 BR

对于本胶种,通过调整聚合工艺条件,改进聚合配方,降低催化剂用量,优化聚合反应工程,改进凝聚、回收工艺,采用计算机控制生产过程等措施,适当降低重均分子量,增大数均分子量,控制分子量分布指数(M_w/M_n)为3~4,减少微凝胶,提高内在质量;丁二烯和溶剂的消耗量大体分别降至每吨橡胶1010和46.4kg;水、汽和电能消耗量分别降低到每吨7.0,7.3t和410kW·h;三废排放量达到设计要求;开发BR9002、充油品级BR和稀土BR(LnBR)等。

1.2.3 溶聚丁苯橡胶(SSBR)

在工业试验的基础上,建立万吨级工业生产装置。SSBR1204产品的微观结构,应该大体达到苯乙烯结合量约为21.8%,丁二烯链节的1,2-结构约为25.2%,1,4-结构约为53.0%,分子量分布指数控制在3~4;性能指标应基本达到:拉伸强度>23MPa,扯断伸长率>400%,300%定伸应力>8.0MPa, $\text{tg}\delta < 0.096$;降低原材料、能量消耗量和减少三废排放量;开发改性品级的Cariflet-S-1215等。

1.2.4 NBR、SBS和EP(D)M

90年代分别从日本合成橡胶公司、美国French公司和日本三井石油化学工业公司引进的 $1.0 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ NBR、 $3.0 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ SBS后处理和 $2.0 \text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 乙丙橡胶[EP(D)M]生产装置,它们的原材料、能量消耗量,产品性能,三废排放量等均应达到设计指标要求。

1.3 开发一批高性能弹性体

采用氢化、卤化、环氧化、羧基化、离子化、预交联、接枝共聚和辐射硫化等化学改性方法以及增容、动态硫化、互穿聚合物网络(IPN)等技术,开发和生产一批高性能弹性体,如预交联ESBR、Cariflet-S-1215 SSBR,苯乙烯与异戊二烯嵌段共聚物(SIS),LnBR等。扩大其品种,增加牌号,拓宽它们的应用范围,以满足轿车轮胎子午化、无内胎化、扁

平化和其它轮胎及非轮胎橡胶制品工业对合成橡胶提出的愈来愈高的质量和性能要求。

2 发展建议

结合上述总体目标,建议增加投入,强化基础研究,集中精力抓好中试技术开发,合理安排重点工业试验,开发或引进空缺胶种生产技术,努力改造现有生产装置。

2.1 增加投入强化基础研究

为了提高我国合成橡胶工业的科技水平,增强综合开发能力,加大发展后劲,我国在90年代后期应该增加资金投入,进行合成橡胶各胶种的应用性基础研究和探索性研究。

2.1.1 SBR

2.1.1.1 ESBR

对于ESBR胶种,应该研究能减少NR在轮胎中的用量,生胶强度为0.49MPa,可用于子午线轮胎胎面胶的预交联ESBR;开发质量良好,硫化胶性能优异,可节能降耗,适用于生产各种轮胎和非轮胎制品的粉末ESBR炭黑母炼胶;研究具有与聚丙烯(PP)相容性好,可改善PP的泛白性,提高其抗冲击性、光泽性、柔软性和透明性的新型氢化乳聚SBR(HESBR)。HESBR以适宜的比例分散在PP中,可制得一种系列热塑性弹性体(TPE),其牌号为H4100N, H4800N和H4900N,可用于制造透明性软质件、医疗器械、食品容器、文化用品和汽车内部装饰材料等。开发硫化胶100%定伸应力为7.0MPa,拉伸强度为32.2MPa,扯断伸长率为260%,适用于制造轮胎的卤化乳聚SBR(CESBR)。研制拉伸强度为17.5MPa,扯断伸长率为670%,回弹值为48%,非硫化胶与硫化胶性能相当,其性能与SBS相当,生产成本低于SBS,能满足鞋底基料要求的乳液接枝型热塑性ESBR。采用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐射硫化和热硫化方法,研制热撕裂性、抗臭氧性大幅度提高,使用寿命明显延长的辐射交联乳聚SBR

(RCESBR)^[1]。利用华南理工大学和中国石油化工总公司合成橡胶技术开发中心共同开发的粉末SBR(牌号为PSBR 03),与PVC通过动态硫化,制得TPE。

2.1.1.2 SSBR

对于SSBR,应该研究可使轮胎抗湿滑性提高5%,滚动阻力降低13%,耐磨性好,带有苯乙烯与锡偶联链端,牌号为Cariflet-S-1215的胶种,该胶种可用于制造全天候新型节能子午线轮胎胎面胶。采用高分子设计技术,并辅以计算机模拟技术,合成能降低轮胎滚动阻力、提高轮胎胎面的耐久性和耐磨性,大分子链含有异戊二烯链节的新胎面胶。研制拉伸强度 $>20.0\text{MPa}$,扯断伸长率为420%—600%,扯断永久变形 $<40\%$,撕裂强度为 $30\text{--}50\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$,邵尔A型硬度为60—80度,玻璃化转变温度为 -40C ,以及比SBS的耐油、耐热特性更好的磺化SSBR离子交联型热塑性弹性体(ZnSSSBR)^[2],它既可作为牢固鞋底的主体材料,又可用作PP树脂、PVC树脂和SBS改性剂。研制耐热性、耐老化性、耐磨性以及拉伸强度更高的加氢溶聚SBR(HSSBR)等。

2.1.1.3 苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)

TPS目前大体上包含SBS,苯乙烯与异戊二烯嵌段共聚物(SIS)和氢化SBS(SEBS)三个系列。对于它们的基础研究,应该立足于改进生产工艺,降低生产成本,改善产品性能。其中SBS应该研究单釜、双釜和多釜的连续聚合工艺,以便稳定产品质量,扩大生产能力,并在此基础上再研究利用静态混合器使聚合液物料达到良好混合的连续聚合工艺;研制具有优良耐热性、抗高温老化性和力学性能的加氢SBS;研究200%定伸应力为 19.0MPa ,拉伸强度为 23.4MPa ,耐油性良好,耐热性能优异的环氧化SBS;在适宜的工艺条件下,将含有羧基基团的物质加入到SBS胶液中,进行溶液接枝,制得羧基含量为0.5%—1.2%,拉伸强度保持率 $\geq 90\%$,扯断

伸长率保持率 $\geq 90\%$,粘合强度 $\geq 0.78\text{MPa}$ 的SBS接枝物;也可使用马来酸酐(MAH)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)等与SBS进行熔融接枝,制得耐热性、粘合性和与极性物质相容性优良的羧基SBS等^[3]。SIS应该研究类似于Kraton D1320X,拉伸强度较高,耐热性较好的辐射交联型新品级等。SEBS可以采用IPN技术和引入官能团技术,研究类似Kraton G1726X, GX7500, FG1901X和软品级Kraton GXK的耐高温产品等;也可研究丁二烯加氢物(EB)与聚苯乙烯(PS)之间起可逆交联作用,从而使拉伸强度和耐热性显著提高的磺化离子交联型SEBS^[4]。

此外,还应该进行SBS, SIS, SEBS和苯乙烯与丁二烯五嵌段共聚物(SBSBS),苯乙烯与异戊二烯五嵌段共聚物(SISIS)的加工应用方面的基础性研究等。

2.1.2 BR

BR胶种的基础研究,应该立足于优化生产工艺、降低原材料和能量消耗、改善产品内在质量、增加品种牌号、扩大应用范围和提高生产过程自动控制水平等。由于国内镍系-BR生产存在传热和混合等方面的问题,需要对预分散、多点加料、优化加料器结构尺寸等进行研究。在镍催化体系中,添加2-乙基己酸活性组分和增加单体浓度,可将BR的聚合转化率分别提高到99.5%和93%—100%;应研制1,4-结构在60%以上,1,2-结构为5%—40%,可用作轮胎胎面胶,并使汽车节能的镍系丁二烯橡胶;鉴于我国BR的分子量分布较宽,可以研究采用雷诺准数来控制其分子量分布;利用单体转化率与产品门尼粘度的关系,研究BR溶液连续聚合过程程序自动化控制技术;在BR胶液中,加入适量的双氧水、甲酸和硫酸混合液,室温反应数小时,研制拉伸强度、300%定伸应力、撕裂强度提高,扯断伸长率与原BR大体相当,扯断永久变形降低,邵尔A型硬度有所增大,耐热性良好的环氧化BR(ECBR);也可以研

究拉伸强度和耐热性等提高,主要用作树脂改性剂和用于橡胶制品的磺化离子交联型热塑性 BR 弹性体(ZnSCBR),以及耐热、耐老化、耐臭氧、耐油和力学性能提高的氯化 BR (HCBR)等。

2.1.3 IR

90年代初期,我国橡胶界对发展 IR 的必要性认识不足,加之受原料资源等因素的制约,其基础研究受到一定的影响。为了充分利用石油化工资源,90年代后期应该加强本胶种的基础研究,适度发展 IR,以弥补我国 NR 的不足。

应该研究在稀土催化体系中,加入含 Li, Cr, Ni 和 Pd 等组分,能使 IR 的顺式 1,4-结构达 97.5%—99.5%,凝胶含量少,分子量分布窄的催化体系。继续研究聚合反应平稳,顺式 1,4-结构含量高,分子量大,凝胶含量少,产品物理机械性能好,比溶液聚合工艺节能 80%,稀土催化体系催化的 IR 本体聚合工艺。在 80℃下,将敏化剂加入配有多种填料的顺式 1,4-IR 中,用 1.00MeV 的电子辐照,通过辐射交联研制拉伸强度为 29.6MPa,扯断伸长率为 690%,100%定伸应力为 1.8MPa,杨氏模量和 $\text{tg}\delta$ 与原顺式 1,4-IR 硫黄硫化胶相当的辐射硫化胶^[5]等。

2.1.4 EP(D)M

对于 EP(D)M,应该研究气相聚合工艺,与溶液聚合工艺、悬浮聚合工艺相比,气相聚合具有工艺流程短、无需溶剂回收、残余催化剂不需脱除、未反应单体可循环使用、总投资较低等优点。鉴于金属茂催化剂具有空间立体构型,活性中心具有 100%活性,可以实现对聚合参数和聚合过程的控制,有必要进行用金属茂催化体系合成 EP(D)M 的研究^[6]。应研究具有优良力学性能和介电性能的 γ -射线辐射交联型 EPDM。为了获得稳定的过渡层、均匀的双向结构和较好的界面粘合,采用溶胶机械接枝共聚,研制力学性能优良的 EPDM-MMA 接枝共聚物。研制高强

度、高模量、高耐磨的三元尼龙(PA)补强 EPDM 复合物。用金属茂催化体系,研制辛烯含量为 20%—40%, $ML(1+4)100C$ 为 23—35,拉伸强度为 15—20MPa,扯断伸长率为 700%—800%,能取代 EPDM 用于电线电缆、汽车零部件、织物涂层等的辛烯和乙烯共聚物。

2.1.5 NBR

对于 NBR,基础研究应立足于它的高性能化。采用水合肼、 Cu^{2+} 和双氧水催化体系,将 NBR 胶乳在常压、40—70℃条件下加氢,可获得饱和度在 90%以上,耐热、耐介质性能优异,拉伸强度达 30MPa 的氯化 NBR (HNBR)^[7]。在高固含量、中丙烯腈含量的 NBR 胶乳中,加入苯乙烯和丙烯腈进行乳液接枝共聚,可制得耐磨和耐压缩变形的热塑 NBR。

2.1.6 IIR

对于 IIR,应该研究生产工艺简化、节能约 30%—40%、能降低生产成本约 10%—15%的螺杆挤出工艺;采用连续运转周期为 400h、生产能力为 $3\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$ 的多层多向湍流搅拌反应器。研究易与其它通用橡胶共硫化、用于制造无内胎轮胎的 CIIR 或 BIIR;通过磺化并用 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 离子中和,研制分别称为磺化 IIR 铈离子聚合物(CeSIIR)和磺化 IIR 铝离子聚合物(AlSIIR)的热塑性弹性体;研制胶料粘度、硫化胶拉伸强度分别比普通 IIR 低 6%和提高约 25%的星形分枝 IIR^[8]。

2.1.7 CR

面对我国 CR 生产技术落后、品种牌号较少和应用性能欠佳的局面,应研究与冷冻转鼓凝聚-层式热空气干燥工艺相比,能够节能降耗、节省劳动力的螺杆挤出机脱水、干燥工艺。在低温(10℃)下,以过硫酸铵-甲脒亚磺酸为引发体系,进行氯丁二烯(CD)的“种子”聚合,研制不含凝胶、粘合性能好的羧基化 CR 无皂胶乳。采用浸渍法研制兼有 CR 和短纤维双重特性,可广泛用于汽车工业(风

扇带、弯管等)、建筑业(减震元件等)和特殊领域的CR与短纤维复合材料。采用IPN技术,研制能改善拉伸强度、撕裂强度和定伸应力等的CR与聚苯乙烯(PS)互穿网络聚合物。采用溶胶型和凝胶型CR胶乳按比例掺混技术,研制高性能的预交联CR。采用高分子膜包覆共凝聚、直接聚合造粒和“种子”聚合技术,研制用于胶管、胶带、密封件和粘合剂的粉末CR(PCR)。以过氧化苯甲酰为引发剂,在80℃下将MMA接枝于CR的大分子链上,研制粘接性、热稳定性、抗日光性和耐候性等优于普通CR的接枝CR^[9]。

2.2 集中精力抓好中试技术开发

90年代后期,应该积极抓好各种SR的中试技术开发。ESBR的中试技术开发包括缩短聚合时间和提高单体转化率新技术、粉末丁苯橡胶(PSBR)技术、乳液接枝型热塑性SBR技术等。SSBR主要应抓好ZnSSBR的中试技术开发。TPS应抓好SIS和SEBS的中试技术开发。BR应抓好高乙烯基聚丁二烯(HVBR)、中乙烯基聚丁二烯(MVBR)和ZnSCBR的中试技术开发。IR应抓好稀土催化体系的本体聚合技术开发。EP(D)M应抓好辐射交联技术开发。NBR应抓好短纤维补强NBR技术开发。IIR应抓好CeSIIR和Al-SIIR的中试技术开发。CR应抓好CR胶乳与粉料PVC共沉复合材料(CP)、易加工CR和短纤维补强CR的中试技术开发。

2.3 开发和引进空缺胶种生产技术

采用我国自行开发、国家投入、中外合资、国际贷款、企业信贷引进国外生产技术和开发与引进关键设备仪表相结合的方法,开发市场急需的EP(D)M, SSBR, IR, IIR,

HVBR, MVBR, SIS等。

2.4 努力改造现有生产装置

在消化吸收ESBR、CR冷冻转鼓、NBR、SBS后处理和EP(D)M等现有引进生产装置的基础上,结合国内对上述胶种和BR基础研究、中间试验和工业试验技术开发的成果,积极而科学地改造现有生产装置,创立具有我国特色的生产技术,以使我国现有SR聚合配方合理,工艺先进,过程自控水平高,产品性能优异,品种牌号齐全,生产成本降低,生产能力扩大,产量增加。

参考文献

- 1 沙世清等. SBR与PVC混体系增容共混研究. 合成橡胶工业, 1993; 16(3): 134
- 2 赵天然. 合成橡胶离子交联聚合体的技术进展与我国磺化丁苯橡胶离子交联型热塑性弹性体的开发. 合成橡胶工业, 1993; 16(1): 3
- 3 张权等. 丁苯热塑弹性体改性研究. 合成橡胶工业, 1993; 16(2): 96
- 4 Boorman. What is SEBS? European Rubber Journal, 1991; 173(6): 10
- 5 许云书. 顺-1,4-聚异戊二烯橡胶的辐射硫化. 合成橡胶工业, 1995; 18(3): 139
- 6 陈若喜. 金属茂催化剂与合成橡胶工业. 合成橡胶工业, 1995; 18(4): 194
- 7 Parker D K *et al.* A new process for the preparation of highly saturated nitrile in latex form. Rubber Chem. and Technol., 1992; 65(1): 245
- 8 Gursky L *et al.* Star-branched butyl—a novel butyl rubber for improved processability. Kautsch. Gummi. Kuntst, 1990; 43(8): 692
- 9 Ha C S *et al.* Synthesis and properties of CR-methyl methacrylate graft copolymer. J. Appl. Polym. Sci., 1992; 45(12): 2159

收稿日期 1995-12-19

征订通知

“第九届全国轮胎技术研讨会论文集”尚有部分余书,有订阅者请向《橡胶工业》、《轮胎工业》编辑部索取订单。每本订价200元,存书不多,欲订从速。联系人:张川。

《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部

一九九六年八月