

我国合成橡胶工业的现状与发展

张爱民

[燕山石油化工(集团)公司, 北京 102549]

摘要: 根据我国 14 家大型合成橡胶(SR)企业的生产、设备和产品情况, 概述了我国 SR 的生产能力和产品结构特点, 介绍了我国 SBR[包括乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)], BR, EPR, NBR, CR 和 IIR 的生产技术、生产装置、产品品种、产量、性能和应用等情况, 指出了我国 BR 和 SBR 等 SR 胶种的技术、设备、研究和市场发展方向。

关键词: 合成橡胶; SBR; BR; EPR; NBR; CR; IIR

中图分类号: T Q333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)02-0107-10

我国合成橡胶(SR)工业的发展始于 1958 年采用中国科学院长春应用化学研究所开发技术在长寿化工厂建立的第 1 套乙炔法 CR 生产装置及 1960 年采用引进前苏联技术在兰州化学工业公司建立的第 1 套乳聚丁苯橡胶(ESBR)生产装置的投产。经过 40 多年的发展, 目前我国已拥有大型 SR 生产企业 14 家, 主要生产装置 21 套, 具有大量生产 SBR、BR、CR、NBR、EPR 及热塑性弹性体 SBS 等 SR 胶种的能力。1998 年, 我国的 SR 总生产能力达到 98.4 万 t, 仅次于美国、俄罗斯和日本, 居世界第 4 位, 占世界 SR 总生产能力的 6.9%。其中, 我国 BR 的生产能力仅次于美国而居世界第 2 位, 占世界 BR 生产能力的 14.4%。我国已是 BR 的生产大国。

我国 SR 工业虽有很大发展, 且在 90 年代初国产 SR 的自给率曾达到 80% 左右, 但我国 SR 用量在橡胶总用量中所占比例一直只有 45%~48% 和我国仍然是最大的橡胶进口国(1997 年, 我国 SR 的进口量为 45.5 万 t, NR 的进口量为 45.9 万 t, SR 自给率下降到 60% 以下)的情况表明, 我国 SR 工业还存在着不少问题, 有很多工作需要去做。

作者简介: 张爱民(1927-) 男, 浙江湖州人, 燕山石油化工(集团)公司合成橡胶厂教授级高级工程师, 从事合成橡胶和石油化工的研究、设计和生产技术管理工作。

本文针对我国 SR 的主要生产企业和主要生产胶种, 全面介绍了我国 SR 工业的现状和发展趋势。

1 我国 SR 的生产能力和产品结构特点

除异戊橡胶(IR)外, 我国已能生产世界七大通用 SR 胶种中的 6 个胶种, 即 SBR[包括溶聚丁苯橡胶(SSBR)和 ESBR], BR[含低顺式聚丁二烯橡胶(LCDBR)], CR, NBR, EPDM 和 IIR。我国这 6 个胶种的年生产能力分配比例见表 1。

我国 SR 品种结构的 3 个特点是: ①BR 年生产能力在 SR 年生产能力中所占的比例几乎比世界平均比例高 1 倍; ②NBR 和 EPDM 年生产能力在 SR 年生产能力中所占的比例虽然偏小, 但产品已出现供大于求的局面; ③SBR 和

表 1 1998 年我国 SR 的生产能力分配比例

胶种	年生产能力/ 万 t	比例 * / %	
		我国	世界
SBR	41.0	43.9	46.4
BR	41.0	43.9	25.8
CR	5.0	5.3	4.3
NBR	1.4	1.5	5.8
EPR	2.0	2.1	9.7
IIR	3.0	3.2	7.8
合计	93.4	100.0	—

注: * 各胶种年生产能力与 SR 年生产能力比例。

BR 的年生产能力比例为 1:1, 远低于发达国家。

我国 14 家大型 SR 生产企业分布在全国 12 个省和自治区及 2 个直辖市, 各企业的年生产能力见表 2。表中, 燕山石化公司、齐鲁石化公司、吉化公司、茂名石化公司、高桥石化公司、锦州石化公司、巴陵石化公司、大庆石化总厂、

兰化公司、独山子石化总厂和南通中华化工公司分别是燕山石油化工(集团)公司、齐鲁石油化工公司、吉林化学工业公司、茂名石油化工公司、高桥石油化工公司、锦州石油化工公司、巴陵石油化工公司、大庆石油化工总厂、兰州化学工业公司、新疆独山子石油化工总厂和南通中华化学工业公司的简称(下同)。

表 2 1998 年我国 SR 生产企业各胶种的生产能力

万 t

企 业	ESBR	SSBR	BR	LCBR	NBR	EPDM	CR	IIR	SBS
燕山石化公司	0	3.0	12.0	0	0	0	0	3.0	3.0
齐鲁石化公司	13.0	0	3.5	0	0	0	0	0	0
吉化公司	8.0	0	0	0	1.0	2.0	0	0	0
茂名石化公司	0	3.0	0	1.0	0	0	0	0	1.0
高桥石化公司	0	0	7.5	0	0	0	0	0	0
锦州石化公司	0	0	5.0	0	0	0	0	0	0
巴陵石化公司	0	0	5.0	0	0	0	0	0	5.0
大庆石化总厂	0	0	5.0	0	0	0	0	0	0
兰化公司	4.0	0	0	0	0.4	0	0	0	0
山西省化工总厂	0	0	0	0	0	0	2.0	0	0
长寿化工总厂	0	0	0	0	0	0	2.4	0	0
青岛化工厂	0	0	0	0	0	0	0.7	0	0
独山子石化总厂	0	0	2.0	0	0	0	0	0	0
南通中华化工公司	10.0	0	0	0	0	0	0	0	0
合计	35.0	6.0	40.0	1.0	1.4	2.0	5.1	3.0	9.0

2 我国 SR 工业的现状

2.1 ESBR

2.1.1 生产技术来源及特点

我国 ESBR 的生产技术基本上是从国外引进的。早在 1960 年, 兰化公司就从前苏联引进了以拉开粉为乳化剂, 以对苯二酚-亚硫酸钠-氨为活化还原体系的 ESBR 热法生产技术, 生产出高门尼粘度的 ESBR。1965 年, 兰化公司完成了以歧化松香皂为乳化剂, 过氧化二异丙苯为引发剂, 铁盐-乙二胺四乙酸钠-甲醛亚硫酸钠为还原体系的 ESBR 冷法生产技术开发, 并以此对原引进技术进行改造, 完成了由热法乳液聚合到冷法乳液聚合的转变。

1982 年吉化公司从日本合成橡胶公司和 1987 年齐鲁石化公司从日本瑞翁公司引进 ESBR 生产技术, 各建成 1 套年生产能力为 8 万 t 的冷法 ESBR 生产装置。1988 年, 齐鲁石化公司将其 ESBR 生产装置的年生产能力扩大

至 13 万 t。

1998 年, 南通中华化工公司采用台湾合成橡胶(TSR)公司技术建成 1 套年生产能力为 10 万 t 的 ESBR 生产装置。

目前, 吉化公司、齐鲁石化公司和兰化公司的 ESBR 生产技术差距不大, 采用的生产配方均是低温聚合配方, 且生产流程相似。其中, 齐鲁石化公司的单体转化率最高, 聚合时间最长; 兰化公司的 ESBR 结合苯乙烯质量分数最大。南通中华化工公司的聚合釜容积为 17 m³, 单体转化率为 63%。

2.1.2 产品的微观结构和性能

吉化公司、齐鲁石化公司和兰化公司牌号为 SBR1500 的 ESBR 微观结构组成见表 3。齐鲁石化公司的 SBR1500 的结合苯乙烯质量分数和顺式 1,4-结构质量分数最小, 相对分子质量分布较窄。

吉化公司、齐鲁石化公司和兰化公司生产的各种牌号 ESBR 及物性指标见表 4 和 5。

表 3 SBR1500 的微观结构组成

企业	结合苯乙烯 质量分数	丁二烯链节		
		1, 2-结构 质量分数	反式 1, 4-结 构质量分数	顺式-1, 4 结 构质量分数
吉化公司	0. 233	0. 188	0. 579	0. 233
齐鲁石化 公司	0. 213	0. 163	0. 624	0. 213
兰化公司	0. 236	0. 139	0. 625	0. 236

南通中华化工公司生产牌号为 SBR1500, SBR1502, SBR1712 和 SBR1778 的 ESRB。

1999 年, 在中国合成橡胶工业协会的组织下, 北京橡胶工业研究设计院对兰化公司、齐鲁石化公司和吉化公司牌号为 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 的 ESRB 进行了全面剖析, 并与日本合成橡胶公司、瑞翁公司和意大利

表 4 吉化公司各种牌号 ESRB 的物性指标

项 目	SBR1500	SBR1502	SBR1503	SBR1706-5	SBR1712	SBR1778
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0. 75	0. 75	0. 40	0. 75	0. 75	0. 75
灰分质量分数 $\times 10^2$	1. 00	0. 75	0. 20	1. 50	1. 50	1. 50
酸质量分数 $\times 10^2$	5. 00~7. 25	4. 50~6. 75	4. 80~7. 00	5. 00~6. 00	3. 90~5. 70	3. 90~5. 70
皂质量分数 $\times 10^2$	0. 50	0. 50	0. 15	0. 50	0. 50	0. 50
结合苯乙烯质量分数	0. 225~0. 245	0. 225~0. 245	0. 225~0. 245	0. 225~0. 245	0. 225~0. 245	0. 225~0. 245
门尼粘度 [ML(1+4)100 $^{\circ}$ C]	46~58	45~55	46~58	42~54	42~52	48~62

表 5 齐鲁石化公司和兰化公司各种牌号的 ESRB 物性指标

项 目	齐鲁石化公司			兰化公司			
	SBR1500	SBR1502	SBR1712	SBR1500	SBR1502	SBR1712	高苯乙烯橡胶
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0. 22	0. 22	0. 22	0. 38	0. 40	0. 38	0. 30
灰分质量分数 $\times 10^2$	0. 12	0. 12	0. 15	0. 28	0. 23	0. 25	0. 75
酸质量分数 $\times 10^2$	6. 10	6. 10	5. 00	6. 12	6. 43	5. 00	4. 60
皂质量分数 $\times 10^2$	0. 50	0. 50	0. 80	0. 28	0. 11	0. 28	0. 75
结合苯乙烯质量分数 $\times 10^2$	23. 5	23. 5	23. 5	23. 5	23. 1	23. 5	60. 0
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}$ C]	52	52	48	52	52	42~58	55 \pm 5

埃尼公司相同牌号 ESRB 进行了比较, 得出的结论是:

(1) 国产 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 的相对分子质量及其分布和国外同类产品相近, 国产 SBR1500 的丁二烯单体链节结构和日本合成橡胶公司的 SBR1500 相近。

(2) 国产 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 的加工工艺性能稍优于或相当于国外同类产品水平。

(3) 国产 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 硫化胶的强伸性能、耐磨性能、弹性、生热性能、滞后损失、疲劳性能、抗刺扎性能、互粘性能、耐老化性能、抗湿滑性能和滚动性能等静态力学性能达到或超过国外同类产品水平。

(4) 采用粘弹谱仪和 RPA 橡胶加工分析仪测试的硫化胶动态力学性能表明, 国产 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 的硫化胶动态

力学性能达到或超过国外同类产品水平。

综上所述, 我国 ESRB 的产品性能完全可以和国外著名品牌的同类产品媲美。

2. 1. 3 产量

1997 和 1998 年我国 ESRB 的年产量见表 6。

在 ESRB 生产企业中, 兰化公司对充油丁苯橡胶(OESBR)的生产较为重视。1998 年, 兰化公司 SBR1712 的产量为 29 700 t, 占其 OESBR 总设计生产能力的 74%。齐鲁石化公司的 SBR 1712 在停产 4 年后又开始生产, 1998 年的

表 6 1997 和 1998 年我国 ESRB 的产量 t

年份	兰化 公司	齐鲁石化 公司	吉化 公司	合计
1997	47 427	87 005	91 254	225 686
1998	41 319	85 062	91 256	217 637

注: 南通中华化工公司的 ESRB 生产装置当时还未投产。

产量为 4 829 t, 占其 OESBR 设计生产能力的 16%。吉化公司 SBR1712 的年设计生产能力虽然达到 25 000 t, 但 1998 年停止了 SBR1712 的生产。南通中华化工公司 1998 年的 SBR1712 和 SBR1778 产量分别为 2 050 和 630 t。

2.2 SSBR

SSBR 由于具有滚动阻力低、抗湿滑性和耐磨性好的特点, 可满足轮胎对节能、高速、安全、使用寿命和舒适性的要求, 已成为世界轮胎生产用主要胶种之一。据国际合成橡胶制造商协会(IISRP)预测, 西欧对 SSBR 需求量的年增长率将达到 8.8%。

SSBR 是以丁二烯和苯乙烯为单体, 丁基锂为引发剂, 环己烷为溶剂, 极性化合物(如四氢吡喃)为无规剂, 采用溶液聚合法制成的。该聚合方法是通过控制聚合物的微观结构组成, 特别是提高乙烯基质量分数, 以及采用偶联技术和高分子链末端改性技术来改善 SSBR 滚动阻力和抗湿滑性, 并使其各项性能达到最佳平衡的。为能用同一设备生产不同牌号的产品, SSBR 一般采用间歇聚合法生产(对自控要求很高), 其生产成本比 ESRB 高 17%左右。

我国 SSBR 的生产装置有 2 套, 其中, 燕山石化公司年产 3 万 t 的 SSBR 生产装置是自己开发和建成的, 于 1996 年投产; 茂名石化公司年产 3 万 t 的 SSBR 装置是引进比利时 Fina 公司技术建成的, 于 1997 年投产。

2.2.1 生产装置的特点

我国 2 套 SSBR 生产装置的技术水平大致

相当, 在第 1 代和目前通行的第 2 代 SSBR 生产技术之间, 生产的 SSBR 乙烯基质量分数小于 0.5。燕山石化公司的 SSBR 生产装置在聚合釜容积和后处理设备方面略优于茂名石化公司的 SSBR 生产装置; 茂名石化公司的 SSBR 生产装置在双釜凝聚、聚合闪蒸工艺方面优于及产品牌号多于燕山石化公司的 SSBR 生产装置。

2.2.2 性能和产量

燕山石化公司的 SSBR 牌号有 SSBR2304 和 SSBR2305, 其物性指标见表 7。茂名石化公司的 SSBR 牌号有 F1204, F1205, F1206, F410, F375, F376 和 F377, 其物性指标见表 8, 其中, F1204 是茂名石化公司最近 3 年来产量最大的 SR 产品(1997 年的产量为 385 t, 1998 年的产量为 1 222 t, 1999 年 1~6 月份的产量为 604 t), 其质量与国外同类产品相当。

2.2.3 应用

SSBR 虽能满足轮胎对节能、高速、安全、使用寿命和舒适性的要求, 但由于我国汽车的速度低, 因此我国轮胎企业对 SSBR 需求有限。现有的年生产能力为 6 万 t 的生产装置年产 SSBR 不到 2 万 t, 产品还有库存积压; 而且 SSBR 市场价格偏低, 甚至低于 ESRB 价格, 这都极大地影响了我国 SSBR 生产健康发展。

表 7 燕山石化公司的 SSBR 物性指标

项 目	SSBR2305	SSBR2304
苯乙烯质量分数	0.25	0.25
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0.75	0.75
门尼粘度 [ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	55	45

表 8 茂名公司的 SSBR 物性指标

特 性	F1204	F1205	F1206	F410	F375	F376	F377
门尼粘度 [ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	56	48	33	47	46	47	50
外观	白色块状	白色块状	白色块状	白色块状	黄色块状	黄色块状	黄色块状
苯乙烯质量分数	0.25	0.25	0.25	0.48	0.25	0.25	0.25
充油量/份	0	0	0	0	37.5	50.0	37.5
微观结构类型	星形无规	线形嵌段	星形无规	线形嵌段	星形无规	星形无规	星形无规
顺式 1,4-结构质量分数	0.25	0.35	0	0	0.25	0	0
反式 1,4-结构质量分数	0.47	0.54	0	0	0.47	0	0
1,2-结构质量分数	0.28	0.11	0	0	0.28	0	0
嵌段苯乙烯质量分数	0	0.175	0	0	0	0	0

2.3 BR

目前,我国 BR 生产企业共有 7 家,采用的生产技术均是国产技术。1998 年,我国 BR 的总生产能力为 40 万 t(不包括 LCBR 的 1 万 t),占 SR 总生产能力的 45%。从总体上看,我国 BR 的生产技术已达到世界先进水平。

2.3.1 生产技术特点

我国 BR 的生产技术特点是:

(1)聚合釜生产效率高,单线生产能力是日本合成橡胶公司的 2 倍;

(2)催化体系为镍系催化体系,其活性高,利用率为日本合成橡胶公司的 10 倍,能耐较高的聚合温度;

(3)溶剂为脂肪烃溶剂,低毒;

(4)聚合釜运转周期长达 2 年,用电量仅为国外同类设备的 53%;

(5)产品质量与日本合成橡胶公司的 BR01 相当,耐屈挠性特佳。

2.3.2 生产情况

我国 BR 生产企业的 BR 生产技术均源自于燕山石化公司攻关会战的成果,后来各企业建成的 BR 生产装置则一般采用燕山石化公司新的 BR 生产技术,再后来由于各企业对 BR 生产装置进行了不同的改造,就形成了各企业 BR 生产技术的不同特点。目前,我国 BR 的生产情况见表 9。

表 9 我国 BR 的生产情况

企 业	年生产能力/ 万 t	聚合釜容积/ m ³	单线年生产 能力/t	凝聚釜类型	后处理生产 线型号	品牌数量/个	技术来源
燕山石化公司	12.0	30	6.0	双釜	国产	6	国产
高桥石化公司	7.5	30/12	5/0.75	双釜	Aderson	1	国产
齐鲁石化公司	3.5	12	1.75	双釜	国产	2	国产
大庆石化总厂	5.0	30	5.0	双釜	Aderson	3	国产
锦州石化公司	5.0	30	5.0	单釜	Aderson	1	国产
巴陵石化公司	5.0	12	—	单釜	国产	1	国产
独山子石化总厂	2.0	12	2.0	双釜	国产	1	国产
茂名石化公司	1.0	40	1.0	双釜	Fronch	3	引进

在我国的 BR 生产设备中,容积为 30 m³ 的聚合釜经济效益较好。在我国的 BR 产品中,双釜凝聚的产品溶剂质量分数较小;进口后处理设备处理的产品中水分质量分数小于 0.005。

茂名石化公司的 LCBR 是采用单釜间歇聚合的,引发剂为烷基锂,年生产能力是 1 万 t,可生产多个牌号的 LCBR。

2.3.3 性能

BR9000 是我国 BR 的主要品种,与日本合成橡胶公司的 BR01 是同一类产品,这 2 种 BR 的物性对比见表 10。

从表 10 可以看出,BR9000 和 BR01 的微观结构组成、相对分子质量和屈服强度相近,BR9000 的应力松弛时间比 BR01 短,相对分子质量分布比 BR01 宽。这表明,BR9000 的支化度比 BR01 小,加工性能比 BR01 好。

1995 年,中国合成橡胶工业协会组织了

表 10 BR9000 与 BR01 的物性对比

项 目	BR9000	BR01
微观结构组成		
顺式 1,4-结构质量分数	0.96	0.96
反式 1,4-结构质量分数	0.16	0.20
1,2-结构质量分数	0.0175	0.0170
粘均相对分子质量(\overline{M}_v) $\times 10^{-4}$	25.3	25.5
数均相对分子质量(\overline{M}_n) $\times 10^{-4}$	9.7	16.2
重均相对分子质量(\overline{M}_w) $\times 10^{-4}$	38.8	42.5
相对分子质量分布指数 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	4.0	2.6
应力松弛时间/s	6.5	8.0
屈服强度/MPa	0.072	0.074
吊网法凝胶质量分数 $\times 10^2$	0.23	0.10
微凝胶质量分数 $\times 10^2$	23.76	7.40
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	46.9	46.7

我国 BR9000 与日本合成橡胶公司的 BR01、美国固特异公司的 Budene 1208 和意大利埃尼公司的 Europrene Cis 的全面剖析对比。得出的结论是,BR9000 的物理性能和加工性能达到

或超过国外同类产品,从总体上讲,我国 BR 的产品质量已达到国际先进水平。

除 BR9000 外,我国目前生产的其它牌号的 BR 有:

燕山石化公司生产的抗冲击性好的 BR9004A 和 BR9004B;

燕山石化公司生产的用于制备电泳漆涂料和胶粘剂的 1,2-结构质量分数大和相对分子

质量低的 BR;

大庆石化总厂生产的充油量为 15 和 25 份(以 100 份基础胶计)的 BR9071 和 BR9072;

齐鲁石化公司生产的充油量为 37.5 份的 BR9073。

2.3.4 产量

近年来我国 BR 的年产量见表 11。

表 11 近年来我国 BR 的年产量

万 t

年份	燕山石化公司	高桥石化公司	齐鲁石化公司	锦州石化公司	巴陵石化公司	独山子石化总厂	合计
1993 年	7.01	0.68	3.22	1.34	1.01	0	13.26
1994 年	6.01	3.20	3.39	1.47	1.41	0	16.60
1995 年	8.00	5.00	3.20	2.06	1.75	0.30	20.31
1996 年	10.52	7.00	3.50	1.88	3.11	1.10	24.81
1997 年	11.11	6.31	3.55	1.86	2.64	0	25.47
1998 年	7.65	6.13	3.53	1.13	1.33	1.84	21.61

2.4 EPDM

吉化公司从日本三井石化公司引进的年产量 2 万 t 的 EPDM 生产装置是于 1997 年正式投产的,这是目前我国仅有的 1 套大型 EPDM 生产装置。

2.4.1 生产装置情况和特点

吉化公司的 EPDM 生产装置是以乙烯、丙烯和亚乙基降冰片烯(ENB)或双环戊二烯(DCPD)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制备 EPDM 的。该装置的主要特点为:

- (1)单釜聚合,聚合釜容积 90 m³;
- (2)采用气体循环系统排除聚合热,工艺操作容易;
- (3)催化剂的失活洗涤和脱灰分效率高;
- (4)胶浆采用闪蒸干燥,废水少,能耗低;
- (5)系统全封闭,无废气。

2.4.2 品种

吉化公司的 EPDM 生产装置能生产 24 个牌号的 EPDM,其中 20 个牌号是 EPDM,4 个牌号是 EPM,门尼粘度[ML(1+4)100 °C]在 10~60 之间。在这些 EPDM 中,4 个牌号的 EPM 主要用于树脂改性;5 个牌号的低门尼粘度 EPDM 主要用于电器橡胶制品;3 个牌号的超低门尼粘度 EPDM 主要用于建筑密封条;5 个

牌号的中等门尼粘度 EPDM 主要用于轮胎和与 IIR 并用;7 个牌号的高门尼粘度 EPDM 主要用于汽车门窗密封条。

2.4.3 产量和市场

吉化公司的 EPDM 生产装置从 1997 年 7 月投产以来,共生产了 13 个牌号的 EPDM 近 2 万 t,年产量仅达到了年生产能力的 50%。而我国 1997 和 1998 年的 EPDM 进口量均约为 1.5 万 t,表观消费量均约为 2 万 t。另外,由于三井石化公司向吉化公司提供的生产技术主要是针对西欧市场的产品技术,而并不是针对我国一些急需牌号的产品技术,因此,目前该装置的生产经营十分困难。为此,吉化公司正自行开发生产国内急需牌号,如 J-0050, J-2070, J-3080 和 J-3090 等的 EPDM 生产技术。

2.5 NBR

目前,我国的 NBR 由兰化公司和吉化公司生产,年总生产能力为 1.4 万 t。

2.5.1 生产装置情况

吉化公司的 NBR 生产装置是 1993 年采用日本合成橡胶公司 NBR 冷法生产技术,在原引进的一条年产 8 万 t ESBR 生产线上增加的 1 套年产 1 万 t 软 NBR 的生产装置,该装置的技术水平较高。兰化公司的 NBR 生产装置是 50 年代从前苏联引进的硬 NBR 生产装置,该装置

生产技术水平已较落后。

2.5.2 性能

兰化公司生产的3个牌号的硬NBR是: NBR1704, NBR2707和NBR36043; 吉化公司生产的5个牌号的软NBR是: 220S, 220SH, 230S, 230SL和240S, 其物性指标见表12。近年来我国NBR的年产量见表13。

表12 吉化公司软NBR的物性指标

牌号	丙烯腈质量分数	门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	密度/ ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
220S	0.41	56	1.00
220SH	0.41	50	1.00
230S	0.35	56	0.98
230SL	0.35	42	0.98
240S	0.26	56	0.96

表13 近年来我国NBR的年产量

品 种	1991年	1992年	1993年	1994年	1995年	1996年	1997年	1998年
兰化公司硬NBR	0.37	0.46	0.40	0.44	0.46	—	—	—
吉化公司软NBR	0	0	0.29	0.23	0.12	—	—	0.50
合计	0.37	0.46	0.69	0.67	0.58	0.88	0.48	—

表14 近年来我国CR的年产量和年进口量

项目	1992年	1993年	1994年	1995年	1995年	1997年	1998年
产量	2.12	1.78	1.98	2.25	2.50	2.73	2.57
进口量	0	0.51	0.65	0.73	0.82	1.24	—

断增大的情况。这种情况不仅与进口管理问题有关,而且与国内CR生产技术水平较低有关。

2.6.2 生产技术

从总体上看,我国CR生产技术较落后,所用的乙炔法生产成本不仅比先进的丁二烯法高15%~20%,而且乙炔的利用率也较低(比日本低26%)。要彻底改变我国CR生产技术落后的局面,必须从根本上转换生产技术路线,即用丁二烯法生产技术替代乙炔法生产技术,才能真正提高我国CR生产技术水平。

2.7 IIR

我国的IIR生产装置是燕山石化公司从意大利Pressindustria公司引进的年产3万t的IIR生产装置,于1999年建成投产。该装置的生产技术与埃克森公司的IIR生产技术相似,都是以三氯化铝为催化剂、氯甲烷为溶剂的淤

2.6 CR

CR是我国最早实现工业化的SR。我国现有的3套CR生产装置均采用乙炔法生产技术。这3套生产装置的原设计年生产能力均为0.2万t,经过多年来的技术改造,其生产能力均有较大的增长。其中,长寿化工总厂的CR生产装置年生产能力已达2.3万t,山西省化工总厂的CR生产装置年生产能力已达到2万t,青岛化工厂的CR生产装置年生产能力已达到0.8万t。目前,我国CR的总年生产能力已达到5.1万t。

2.6.1 产量和进口量

近年来我国CR的年产量和年进口量见表14。从表14可以看出,我国目前存在CR生产装置扩能后不能满负荷生产和CR进口量仍不

浆聚合技术。

燕山石化公司的IIR牌号和物性见表15。

3 我国SR工业的发展

3.1 SR生产装置的建设

据预测,我国未来10年对SR的需求量将

表15 燕山石化公司的IIR牌号和物性

项 目	IIR-1751	IIR-1751F	IIR-0745
门尼粘度			
[ML(1+8)125 °C]	51±5	51±5	45±5
挥发分质量分数×10 ²	<0.3	<1.0	<0.3
抗氧化剂质量分数×10 ²	>0.03	—	>0.03
总脂肪酸质量分数			
×10 ²	—	0.4	—
锌质量分数×10 ⁶	—	<50	—
用途	轮胎内胎和硫化胶囊	食品和药用包装	电缆绝缘层和电缆头薄膜

不断增长,见表 16。

表 16 未来 10 年我国主要 SR 胶种

胶种	的年需求量预测		
	2000 年	2005 年	2010 年
SBR	40.0	52.0	64.8
BR	28.0	35.0	44.2
IIR	6.8	8.8	11.9
EPDM	5.8	8.1	10.5
NBR	4.9	6.3	8.7
CR	5.8	6.9	7.9
总计	91.3	117.1	148.0

今后几年,我国 SR 生产装置的建设方向和重点是:

(1)在现有的 4 套 ESBP 生产装置中,除齐鲁石化公司 IIR 生产装置的年生产能力已扩大到 13 万 t 而不再扩建外,兰化公司和吉化公司 IIR 生产装置的年生产能力将力争扩大到 8 万和 10 万 t。

(2)兰化公司从日本瑞翁公司引进的年产量 1.5 万 t 软 NBR 生产装置将在 2000 年投产,届时,我国 NBR 的年生产能力将达到 2.9 万 t。

(3)燕山石化公司在 IIR 生产装置正式投产后,将立即启动引进卤化丁基橡胶生产线的建设。

(4)燕山石化公司自己开发的 LCBP 将在 2000 年实现工业化生产。

(5)齐鲁石化公司的充油顺丁橡胶(OE-BR)生产装置将在 2000 年正式投产。

(6)燕山石化公司和荷兰 DSM 公司合资兴建年产量为 4 万 t 的 EPDM 生产装置项目已在审批之中。

(7)在 2005 年前不宜再建新的 BR 生产装置。

3.2 SR 的扩大应用

(1)载重斜交轮胎

1997 年,我国载重斜交轮胎的橡胶用量达到 35.37 万 t,占轮胎总橡胶用量的 45%以上,但其中 SR 用量仅占 35%。与美国载重斜交轮胎中的 SR 用量比相比就可以得出,在我国载重斜交轮胎中进一步增大 SR 的用量比是可能的,见表 17。

表 17 中美载重斜交轮胎各部位的 SR 用量比 %

部 位	中国(15 家企业	美国固特异
	的平均值)	
胎冠	45.5	95
胎侧	44	95
缓冲层	15	25
外层帘布	50	30

SSBR 主要是为了满足子午线轮胎对高速、节能和抗湿滑性的要求而开发的,而目前我国轮胎的子午化率不到 40%,且主要是轿车轮胎,因此要在我国扩大 SSBR 的应用,就必须目前在橡胶用量最大的载重轮胎中用 SSBR 部分替代 ESBP 和 BR。为此,上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂采用国产 SSBR 替代部分 BR 和 ESBP,制备了可高速行驶的加强型载重斜交轮胎 9.00-20 14PR 和高速型载重斜交轮胎 10.00-20。这一技术对扩大我国 SSBR 的应用具有十分重要的意义。

(2)农业轮胎

近年来,我国农业轮胎中的 SR 用量比虽已达到 40%左右(其中 BR 的用量比为 20%左右),但与进口农业轮胎中的 SR 用量比相比(见表 18),我国农业轮胎中的 SR 用量比还是很小的。由于我国农业轮胎生产发展迅速,农业轮胎的年橡胶用量已达到 15 万 t,占轮胎总橡胶用量的 22%,且已有试制成功 100%SR 农业轮胎的经验,因此在农业轮胎中增大 SR 的用量比是大有可为的。

(3)非轮胎橡胶制品

我国 50%的 NR 用于非轮胎橡胶制品,如胶鞋、胶带和胶管等。由于这些制品中 NR 的用量比一般为 55%~70%,最高达 100%(见表 19),因此在这些制品中加入或增大 BR 和 SBR

表 18 进口农业轮胎胎面胶中各胶种用量比

轮胎产地	轮胎规格	各胶种用量比
美国	18.4-38	NR/SBR/BR(10/60/30)
	24.5-32	NR/SBR(46/54)
南斯拉夫	18.4/15-30	NR/SBR/BR(20/60/20)
	7.50-16	NR/SBR/BR(20/60/20)
	9.5/9-24	NR/SBR/BR(20/60/20)
德国	12.5/80-18	NR/SBR(58/42)
	23.1/18-26	NR/SBR(45/55)
加拿大	30.5L-32	NR/SBR/BR(56.3/19.7/24.0)

表 19 部分非轮胎橡胶制品中 NR 的用量比 %

制品	NR 用量比	制品	NR 用量比
胶管	45	V 带	80
胶鞋	70	传动带	60
输送带	55	热水袋	100

的用量比是有潜力的。青岛双星集团已将其胶鞋中的 SR 用量比增大到 70%。

3.3 SR 的发展方向

3.3.1 新一代钨系(稀土)BR 的开发

由于传统 BR 存在生胶强度低和胶料自粘性差等问题,其在载重子午线轮胎中的用量比在载重斜交轮胎中大大减小,即由 27% 减小到 7%,因此,要在载重轮胎子午化率不断提高的今天避免 BR 应用市场的缩小,开发生胶强度高和自粘性好的新一代钨系(稀土)BR 对 BR 生产大国的我国来说十分重要。

虽然我国是最早采用钨系催化剂制备 BR 的国家,对钨系 BR 的研究和生产已积累了一定的经验,但目前我国采用的钨系 BR 生产技术还基本上是我国 70 年代末至 80 年代初开发的技术,与国外新的钨系 BR 生产技术相比有一定差距。我们应充分利用已有的成果,抓紧新一代的钨系(稀土)BR 的研究开发,尽快赶上世界先进水平。

3.3.2 SR 气相聚合工艺的研究

SR 溶液聚合工艺为:原材料制备→聚合→储存和混合→凝聚→单体回收→溶剂回收→干燥→压块→包装。

SR 气相聚合工艺为:原材料制备→聚合→单体回收→包装。

可以看出,与溶液聚合工艺相比,气相聚合工艺具有流程短、建设投资少、生产费用低和污染小等优点。近年来,世界各大 SR 公司,如德国拜耳公司、美国固特异和联碳公司、意大利埃尼公司、日本合成橡胶和宇部兴产公司等竞相研究和应用这一工艺。意大利埃尼公司的热塑性 EPR 气相聚合工艺(Spheripol)技术于 1990 年实现工业化生产,其年生产能力为 18 万 t。美国联碳公司年产 9.1 万 t 的 EPR 气相聚合工艺(Unipol)装置于 1998 年投产,该气相聚合工艺技术与溶液聚合工艺技术相比,投资降低

58%,生产成本降低 30%。拜耳公司也曾宣布在 1998 年建成年产 9 万 t 的 BR 气相聚合工业化装置,但因技术上的问题没能实现计划。

我国也应加强对 EPR 和 BR 气相聚合工艺技术的研究并尽快实现工业化,以全面提高我国 SR 的聚合工艺技术和产品质量水平。

3.3.3 低滚动阻力轮胎用 SR 的研究

高性能轮胎对滚动阻力、抗湿滑性和耐磨性的要求很高,开发滚动阻力比现有 SBR 更低、抗湿滑性和耐磨性更好的 SR 已成为各大 SR 公司技术竞争的焦点。固特异公司开发了苯乙烯/异戊二烯/丁二烯橡胶 Sibeflex 2550 (SIBR),米其林公司推出了可降低子午线轮胎滚动阻力 35% 的 XSE 智能配方技术;普利司通和日本合成橡胶公司合作开发了可降低滚动阻力 25%、提高抗湿滑性 5% 和耐磨性 10% 的 SBR;瑞翁公司在 SBR 分子链上引入 1-丁烯,使其 SBR 的损耗因子(70 °C)值只有 0.06。

我国燕山石化公司和北京化工大学对 SIBR 的生产技术进行了研究,北京化工大学的小试成果已通过部级鉴定。尽快实现 SIBR 工业化,对我国轮胎工业的发展极为重要。

3.3.4 中乙烯基聚丁二烯橡胶的工业化

目前,我国中乙烯基聚丁二烯橡胶实现工业化已日渐成熟的条件是:

(1)我国中乙烯基聚丁二烯橡胶的科研成果丰富;

(2)中乙烯基聚丁二烯橡胶可以代替 SBR 1712,不抢占 BR 市场;

(3)中乙烯基聚丁二烯橡胶的滚动阻力和生热低于 SBR,抗湿滑性好于 BR,替代 SBR 用于载重斜交轮胎中对提高行驶速度和降低生热有利;

(4)中乙烯基聚丁二烯橡胶的原料价格比 SBR 低,单体转化率比 SBR 高;

(5)中乙烯基聚丁二烯橡胶的聚合工艺与 BR 溶液聚合工艺相近的聚合工艺,生产线的建设较容易;

(7)尽早实现中乙烯基橡胶生产技术的工

业化是符合我国国情的。

4 结语

我国 SR 工业虽然发展迅速,尤其是 BR 和 SBR 的生产技术已达到世界先进水平,并基本具备自主开发 SR 新品种和新工艺的能力,但

与先进国家的 SR 工业相比,我国 SR 工业还存在产品品种少、产品结构不合理和部分产品技术水平较低的问题。因此,我们需要更进一步努力,全面提高我国 SR 工业的生产和技术水平,以满足我国现代化发展的需要。

收稿日期: 1999-09-10