

我国 NBR 的现状与发展趋势

朱景芬

(中国石油天然气集团公司 合成橡胶技术开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 详细介绍了国内外 NBR 的生产和研究现状以及氢化丁腈橡胶、粉末丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、液体丁腈橡胶、丁腈酯橡胶、聚稳丁腈橡胶及其共混改性产品的开发和应用情况, 分析了国内外 NBR 生产技术的主要差距和我国 NBR 生产存在的问题, 并提出了发展目标和对策。

关键词: NBR; 共混改性

中图分类号: T Q333. 7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)09-0555-10

NBR 分子链上带有极性腈基基团, 赋予其耐油、耐苯和烃类溶剂及耐热老化等优异性能, 使用温度范围较宽, 主要用于制作耐油橡胶制品, 广泛应用于汽车工业、航空航天、油田化工、轻纺工业、电线电缆和建筑材料等领域, NBR 的消耗量约占合成橡胶总消耗量的 3%。

NBR 自 1930 年问世至今已半个多世纪, 生产国家多达 30 多个, 品种牌号大约有 400 多种。1996 年, 世界 NBR 总生产能力为 60.8 万 $t \cdot a^{-1}$, 占合成橡胶总生产能力的 4.7%。美国、日本、俄罗斯的 NBR 生产能力最大, 约占世界总生产能力的一半, 居世界主导地位。1997 年, 全世界 NBR 消耗量为 34.2 万 t, 1998 年为 35.4 万 t, 2002 年将增至 38.6 万 t。1996 ~ 2000 年间, 世界 NBR 总消耗量年均增长率为 2.9%, 与合成橡胶总消耗量同步增长。

1 NBR 生产技术及需求现状

我国现有两套 NBR 生产装置, 一套生产装置是兰州化学工业公司(简称兰化公司)于 1962 年从前苏联引进的, 当时的年生产能力为 1 500 t, 扩建改造后的年生产能力达 4 000 ~ 4 500 t, 脱瓶颈改造后年生产能力达到 5 000 t。该硬胶装置以二丁基萘磺酸钠为乳化剂, 乳

液法高温间断聚合, 用板环式蒸出塔一次同时脱出未参与聚合反应的丁二烯和丙烯腈单体, 后处理采用管道凝聚、长网脱水和多程箱式干燥工艺。这种技术路线和工艺方法与目前国外同类产品普遍采用的以烷基脂肪酸皂为乳化剂的低温连续聚合、筛板塔脱除未参与聚合反应的单体、槽式凝聚、挤压脱水膨胀干燥机或单程箱式干燥工艺相比是比较落后的, 不仅装置规模偏小、自动化控制水平较低, 而且物耗和能耗偏高, 但品种切换灵活, 况且国外也有采用这种生产工艺的, 同时还采用这套 NBR 硬胶装置为我国军工部门生产定型产品, 因此是不可或缺的。

兰化公司曾于 1984 年自行开发低温乳液聚合技术, 并制备出 NBR-26 软胶。

另一套生产装置是吉林化学工业公司(简称吉化公司)1993 年从日本合成橡胶公司引进的、采用冷法生产技术、年生产能力为 1.0 万 t 的 NBR 软胶生产装置, 采用低温聚合工艺和集散控制系统控制工艺过程。由于种种原因, 其实际产量不足生产能力的 1/2, 现基本处于停产状态。

为满足国内橡胶行业对 NBR 的需求, 兰化公司决定引进日本瑞翁公司的冷法生产技术, 兴建我国的第 3 套 NBR 生产装置, 设计年生产能力为 1.5 万 t, 1999 年投产^[1]。这套新生产装置采用低温聚合、三级闪蒸回收丁二烯、汽提回收丙烯腈并通过闭环工艺循环利用和用集散

作者简介: 朱景芬(1967-)女, 山东烟台人, 中国石油天然气集团公司合成橡胶技术开发中心工程师, 学士, 主要从事合成橡胶技术开发工作。

控制系统进行自动控制等技术与工艺。聚合系统不仅可连续操作以生产大批量产品,亦可间歇操作以生产小批量特殊产品,品种切换和进料均由计算机根据聚合配方规定实现自动控制。后处理系统为连续操作。生产过程分为聚合、洗涤、挤压脱水、箱式干燥、自动称量和压块包装。

该装置技术的先进性、产品的物化性、品种牌号的多样性以及产品质量的稳定性均属国际 90 年代水平,其生产工艺除具有日本瑞翁公司技术的一般特点外,还具有以下两个主要特点:(1)同一装置既能连续聚合,也能间歇聚合,市场适应性强;(2)可生产多牌号产品,适用于国内的主要应用领域。

目前我国 NBR 的实际年生产能力为 1.4 万 t。由于吉化装置的开工率较低,国内总产量仅为 7 000~9 000 t,且品种牌号较少,市场缺口较大,每年要从俄罗斯、日本和台湾省进口几十种牌号、万吨以上的 NBR。

根据预测,到 2000 年,我国合成橡胶需求量将为 90 万~96 万 t,其中 NBR 的需求量为 3.6 万~3.8 万 t,兰化公司的新装置建成后,NBR 仍显紧缺。因此,我国 NBR 的生产无论从产量、品种还是产品的性能等各方面都与国外有很大差距,仅靠国内生产远远不能满足市场需求,亟待提高 NBR 的产量、改进产品质量和增加品种。

2 NBR 技术进展

目前,我国 NBR 的科研工作主要集中在新产品的开发、共混改性和加工应用性能的改善等领域,以适应汽车、航空等工业的发展对 NBR 及其制品使用性能的要求。

2.1 NBR 新品种的开发和应用

为了使 NBR 性能更加符合各种用途制品的要求,我国相继开发成功了具有特殊性能的 NBR 新产品,例如氢化丁腈橡胶(HNBR)、粉末丁腈橡胶(PNBR)、羧基丁腈橡胶(XNBR)和液体丁腈橡胶(LNBR)等等,使得 NBR 产品系列化和功能化。

(1)HNBR

HNBR 的耐热性、耐酸性、耐汽油性、耐臭氧性和物理性能均优于未氢化改性的 NBR,使用温度可高达 170~180℃,耐寒温度为-55~-38℃,耐油性能相当于氟橡胶,广泛用于航空航天、汽车、电线电缆、石油开采和石油炼制等工业。HNBR 的密度比氟橡胶小,刚度低,工艺性能好,可以加入更多的填料,即使 HNBR 价格与氟橡胶相同,制品综合成本亦低于氟橡胶,很多用氟橡胶的场合都可用其替代,市场潜力很大。

HNBR 的制备方法有:溶液加氢法、乳液加氢法和共聚合法,后两种方法尚未工业化。世界上能够生产 HNBR 的日本瑞翁公司和德国拜耳公司(包括原加拿大宝兰山公司)均采用液体加氢法进行工业化生产,其技术关键在于选择性加氢催化技术,即对丁二烯链节的双键进行选择加氢,并不氢化丙烯腈链节的侧腈基。

目前已开发的 NBR 溶液加氢催化剂有均相配位催化剂和非均相载体催化剂。

均相配位催化剂分为钨系、铑系和钌系催化剂。铑系催化剂用于氢化 NBR 时,具有非常高的活性和选择性,可以得到氢化度近 100% 的 HNBR 产品,它是目前较理想的加氢催化剂。

非均相载体催化剂的载体一般为二氧化硅、炭黑、硅酸铝和碱金属碳酸盐等,其中以钨-二氧化硅载体催化剂性能最好,它是目前唯一的工业化非均相载体催化剂。

国内对 HNBR 的认识始于 80 年代中期,90 年代初才开始进行 NBR 溶液加氢的基础研究。

1993 年年初,北京化工大学受台湾南帝公司委托,采用铑系催化剂进行 NBR 溶液加氢研究。

兰化公司研究院采用铑络合物催化剂进行 NBR 溶液加氢的试验研究,用离子交换树脂法脱除残余催化剂,氢化度达到 98%,产品收率大于 88%,该技术已向中国专利局申报专利,正在接受实质性审查,并于 1998 年通过了中国石化总公司的技术鉴定,目前正在进行年产 30 t 的中试研究^[2]。

吉化公司化工研究院采用醋酸钨均相络合催化剂,在高压反应器中,以加氢温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力为 5.0 MPa ,反应时间为 4 h ,NBR 与溶剂丙酮的质量比为 $10/90$,催化剂浓度为 $2.5\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应条件制得饱和度为 90% 的 HNBR,其性能与日本瑞翁公司牌号为 Zetpol 2020L 的 HNBR 相当,可替代其用于制造汽车油箱密封垫^[3]。

(2)PNBR

PNBR 的颗粒粒径为 $0.5\sim 1\text{ mm}$,用无机或有机隔离剂进行隔离,可与树脂或树脂粉直接掺混进行挤出或注塑,赋予树脂特殊的性能,是优良的树脂改性剂,可大大促进橡塑并用体系的发展。

PNBR 与块状胶的重要区别在于粒度不同,因此制备关键是成粉技术。PNBR 的工艺大体分为以块状胶为原料和以胶乳或橡胶溶液为原料两种,后者较为经济。生产方法通常有机械粉碎法、喷雾干燥法、胶浆凝聚法和化学反应法等。

国内 PNBR 原属空白,靠进口少量产品作摩擦材料制品和改性合成树脂等。据预测,我国仅摩擦材料行业的 PNBR 年需求量就可达到 $1\,000\text{ t}$,因此具有广泛的应用前景。

自 70 年代以来,一些高等院校和兰化公司合成橡胶厂等均对 PNBR 进行了探索性研究。

华南理工大学研制成功了采用南方高产天然资源、价廉易得的木薯淀粉黄原酸酯包覆的 PNBR^[4]。

兰化公司合成橡胶厂采用凝聚法生产工艺于 1994 年研制成功交联型 PNBR^[5],建成年生产能力为 200 t 的中试装置,并进行了 PNBR 的生产技术开发。产品的原胶门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 为 $100\sim 130$,凝胶质量分数为 $0.80\sim 0.90$,结合丙烯腈质量分数为 $0.36\sim 0.40$,挥发分质量分数为 0.01 ,盐质量分数 ≤ 0.015 。将 PNBR 用于摩擦制动材料领域,可制作汽车刹车片;用于 PVC 改性领域,可制作汽车密封条和人造革;用于乙烯-醋酸乙烯树脂(EVA)改性领域,可制作电缆护套和电线包皮^[6]。

兰化公司于 1997 年 4 月实现了半交联型 PNBR-40 的工业化生产。采用复合乳化剂、高温共聚技术,制得半交联型 NBR-40 胶浆,其门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 为 $60\sim 90$,凝胶质量分数为 $0.50\sim 0.70$,结合丙烯腈质量分数为 $0.36\sim 0.40$,挥发分质量分数 ≤ 0.01 ,盐分质量分数 ≤ 0.015 。将该胶浆直接凝聚成粉,通过活性隔离、离心滤洗、滤饼搓散、过筛和振动流化干燥等工序制得半交联型 PNBR。该产品的品质与美国固特异公司的 Chemigum P83 产品相当,适宜于作树脂改性剂,尤其适合于 PVC 和 EVA 的软质制品改性^[7]。

兰化公司开发的 NBR 凝聚成粉技术优于国外常用的喷雾干燥法和冷冻粉碎法,不仅工艺简单、操作简便、能耗低、产品杂质少,而且含胶量高,已获中国发明专利^[8]。

(3)XNBR

XNBR 是在 NBR 中引入羧基,改善了 NBR 的拉伸强度、撕裂强度、硬度、耐磨性、粘合性和抗臭氧老化性等性能,增加了极性,并进一步提高了耐油性以及与 PVC 和酚醛树脂等的相容性,主要用于制作粘合剂、密封件、油田和采矿用橡胶制品以及聚合物改性等。

XNBR 的制备方法有丁二烯、丙烯腈、不饱和羧酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸等)三元乳液共聚和 NBR 接枝不饱和羧酸两种方法,前者已工业化。

目前各个 XNBR 生产厂家使用的乳液聚合配方大致相同,只是在氧化-还原体系中所采用的氧化剂种类、乳化剂品种及各种助剂用量方面略有差异。若以过硫酸钾为引发剂,十六烷基琥珀酸为乳化剂,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行聚合,也能制得 XNBR。若用具有疏水性的羧酸半酯取代不饱和羧酸,使得 XNBR 共聚在碱性介质中进行,则可避免设备腐蚀,因而可以采用非不锈钢设备和管线。

兰化公司合成橡胶厂完成了 XNBR 的中试实验,研究得出了在酸性乳液系统中聚合 3 h 后,单体转化率可达到 60% 的结论,比较了铜铁试剂和对氨基偶氮苯等几种反应终止剂的性能,测试了 XNBR 硫化胶的物理性能,已有小

批量产品问世。该公司在建设中的年生产能力为 1.5 万 t 的 NBR 生产装置中引进了 XNBR 这个品种。

(4) LNBR

LNBR 的相对分子质量通常为 1 万以下,按端官能基团的不同有端羧基、端羟基、端胺基、端巯基和端卤基等品种。

首先工业化生产的 LNBR 是用偶氮二氰戊酸引发剂制成的端羧基聚合物,以此为母体与其它单体反应可制备一系列端官能基团 LNBR,这些 LNBR 的丙烯腈质量分数一般为 0.10~0.25。LNBR 易于低温硫化,耐油性及粘性好,又具有流动性,因而主要用于制作胶粘剂、增塑剂、导电胶、导热胶等,但其强度相对较低,成本较高,贮运较为困难。

兰化公司开发成功了端羧基 LNBR 和端羟基 LNBR。前者是以十二烷基硫酸钠为乳化剂、采用氧化-还原引发体系进行酸性乳液共聚,通过十二碳硫醇的调节,得到褐色粘稠状的 LNBR,无机械杂质,结合丙烯腈质量分数为 0.30~0.35,结合丙烯酸质量分数为 0.04~0.08,灰分质量分数 $\leq$ 0.01,挥发分质量分数 $\leq$ 0.01。后者是以丁二烯和丙烯腈为主链结构,分子链两端接有羟基,属于遥爪聚合物,耐油性和粘合力优良,主要用于国防工业,还可广泛用作粘合剂、密封剂、涂料、环氧树脂改性及绝缘材料等。

(5) 丁腈酯橡胶

丁腈酯橡胶是丁二烯、丙烯腈和丙烯酸酯的三元乳液共聚物,具有良好的耐热、耐寒、耐油性能,压缩永久变形小,加工工艺与 NBR 相同,其制品在煤油介质中的使用温度范围为-60~150℃。目前国外已有商品出售。

吉化公司研究院使用丁二烯、丙烯腈和丙烯腈丁酯共聚制得的丁腈酯橡胶,兼有 NBR 和丙烯酸酯橡胶的优良性能,适用于制作能在-50~150℃下煤油、2[#]机油介质中使用的膜制品、油箱和密封制品。

(6) 聚稳 NBR

聚稳 NBR 是丁二烯、丙烯腈、聚合型防老剂的乳液聚合产物。聚合型防老剂为兼有防老

化和聚合单体双功能的胺类或酚类化合物,共聚时能进入二烯类橡胶的主链成为聚合物分子的一部分,其效果是聚合后加入的非反应型防老剂的 3.75 倍,但是成本相对较高。聚稳 NBR 的性能与普通 NBR 相似,用途也基本相同,但因其具有突出的耐连续老化性,可代替氯醚橡胶和丙烯酸酯橡胶。国外已有工业化产品。

兰化公司合成橡胶厂在以过氧化氢二异丙苯为引发剂、乙二胺四醋酸钠盐、硫酸亚铁和雕白粉为活化剂的体系中,使丁二烯、丙烯腈与苯胺基苯基甲基丙烯酰胺(NAPM)在 5℃下进行聚合反应,合成了聚稳 NBR。NAPM 对聚合反应有抑制作用,随其用量的增大,聚合反应速度减慢,而对凝胶生成量无明显影响。

2.2 NBR 的共混改性

NBR 以优异的耐油性性能而著称,但随着各行各业的发展,对其也提出了更多和更高的要求,例如与其它高分子材料的共混性、耐臭氧性和耐磨性等,NBR 热塑性弹性体及其共混物就是改性研究的系列产品。

(1) NBR/PVC 共混物

NBR/PVC 共混物是第一个工业化生产的橡塑并用产品,并用方式有机械共混、乳液共混、溶液共混。

国外机械共混型 NBR/PVC 热塑性弹性体的共混比有 70/30、60/40 和 50/50 等,代表性的产品有日本瑞翁公司的 Elastar、日本电气化学株式会社的 Denka LCS 和美国 Pilltec 公司的 Temprene。

我国现生产的 NBR/PVC 共混物主要是采用机械共混和乳液共沉法制备,将 NBR2707(NBR-26)与悬浮法 PVC(XS-3)以 70/30 的比例共混。

兰化公司合成橡胶厂曾中试规模小批量生产过共混比为 70/30 和 60/40 的 NBR/PVC 共沉胶,性能指标接近或达到固特里奇公司的 Hycar-1203 和日本合成橡胶公司的 NV-72 产品水平。

青岛化工学院研究了在开炼机上动态硫化制备 NBR/PVC 热塑性弹性体的方法和机理,

并探讨了工艺条件、共混比、不同丙烯腈质量分数的 NBR 对热塑性弹性体热力学性能、耐油和耐老化性的影响以及共混物的加工性能。

上海交通大学采用硫黄、二硫化四甲基秋兰姆和 2, 4, 6-三巯基-1, 3, 5-三嗪 3 种硫化体系, 用动态硫化法制备 NBR/PVC 热塑性弹性体, 并考察了共混比、交联剂用量和品种、PVC 品种等对共混物力学性能的影响。

成都科技大学采用 2, 4, 6-三巯基-1, 3, 5-三嗪/氧化锌/促进剂 DM 为硫化体系, 在密炼机中进行了 NBR/PVC 热塑性弹性体的动态硫化制备工作。

北京化工大学开展了高 NBR 质量分数的 NBR/PVC 热塑性弹性体动态硫化技术的研究。

铁岭橡胶制品研究设计院采用密炼机制备生产捷达轿车三角窗密封条所需要的 NBR/PVC 共混材料, 实测其邵尔 A 型硬度为 (70 ± 5) 度, 压缩永久变形为 64%。

吉林省长春永吉橡胶制品有限公司采用兰化公司合成橡胶厂的 PNB 以共混比为 40/60, 20/80 和 10/90 与 PVC 共混生产 NBR/PVC 热塑性弹性体。

此外, 一些科研单位和高等院校还对 NBR/PVC/BR 三元共沉胶、导电型 NBR/PVC 共混胶、预交联 NBR/PVC 共沉胶进行了研究和性能测试。

(2) NBR/PP 热塑性弹性体

NBR/PP 热塑性弹性体是由美国孟山都公司采用动态硫化技术和相容化技术于 1985 年实现工业化生产, 商品牌号为 Geolast。依其硬度, Geolast 分为 3 个品级: 701-80, 701-87 和 703-40, 它们具有优良的耐热老化和耐屈挠疲劳性能, 耐油性能达到一般 NBR 的水平, 同主要竞争者 NBR、氯醚橡胶相比均占有优势。Geolast 可以采用挤出、注射、吹塑和压延工艺加工成型, 用作汽车工业、石油工业设备仪表和液压传动装置的构件、胶管、垫片、密封件、膜片、电线电缆护套等。由于 Geolast 的加工速度比传统 NBR 大 10 倍, 密度低, 加工性能优良, 与 NBR 硫化胶相比可节省费用 20% ~ 30%。

长春应用化学研究所采用自制的新型相容剂制备出了 NBR/PP 热塑性弹性体, 其硫化体系、制备工艺均有别于孟山都公司 Geolast 产品, 力学性能较好, 粒径为 0.5 ~ 2.0 μm, 凝胶质量分数为 0.90 以上。

上海交通大学与中国石化总公司合成橡胶技术开发中心联合开发了 NBR/PP 热塑性弹性体, 选择得出了适宜的相容剂种类和用量、橡塑比、硫化体系、填料、软化剂及其制备工艺, 改善了 NBR/PP 热塑性弹性体的综合性能, 目前正在进行专利申请工作。

北京化工大学与青岛化工学院合作采用三组分即 PP 接枝马来酸酐、端羧基 NBR 和二乙烯基三胺复合相容剂 (MAC) 进行 NBR/PP 热塑性弹性体的研究, 并就 MAC 用量对热塑性弹性体性能的影响进行了更深入的探讨, 结果表明, 当共混比为 60/40 时, 热塑性弹性体的综合性能最佳, 尤其耐热机油性能优越^[9]。

青岛化工学院考察了普通氯化聚乙烯、高氯化聚乙烯、PP 接枝马来酸酐及复合氯化聚丙烯等相容剂对 NBR/PP 热塑性弹性体性能的影响^[10]。

(3) NBR/聚酰胺(PA)热塑性弹性体

采用动态硫化工艺使极性 NBR 与耐油的热塑性树脂 PA 共混, 可制备出强度高、耐油性优异的 NBR/PA 热塑性弹性体, 主要用于制造耐热、耐化学腐蚀的橡胶制品, 如耐热油密封件、输送胶管、纺织皮辊及一般耐酸碱的橡胶制品, 通常采用注射或挤出工艺加工成型。

广州机床研究所、北京化工大学、西安交通大学都在开展这方面的研究, 并且已将产品用于制作 Y 形密封圈, 寿命比 NBR 密封圈提高 1.6 倍以上, 达到日本同类产品水平。青岛化工学院还研究了该共混物的相态和结晶行为及其对材料性能的影响^[11]。

(4) NBR/EPDM 共混物

最初, 为了改善 NBR 的耐热性和耐老化性, 将 NBR 与 EPDM 共混。70 年代开始, 将 NBR 与 EPDM 按比例进行共混, 日本合成橡胶公司已有工业化产品。

NBR/EPDM 共混物具有优良的耐油性、

耐热性和耐臭氧性,可使用硫黄/促进剂硫化体系硫化,但是由于两者的极性和不饱和性相差悬殊,因此必须选择适宜的硫化促进剂品种和用量。目前采用最多的是二硫化秋兰姆类硫黄给予体硫化体系,用磺酰胺和长链烷基二甲苯基二硫代氨基甲酸盐作促进剂,氧化铅作活化剂,可提高 NBR/EPDM 共混胶的强度和耐热性。

辽宁省铁岭橡胶工业研究设计院研究了 NBR/EPDM 共混物的配方设计和加工工艺对其硫化胶物理性能的影响,当共混比为 60/40 时,采用硫化剂 DCP-硫黄硫化体系和活性比较大的炭黑补强填料,共混物的耐臭氧性优良,低温性能和耐热性能较好^[12]。

北京化工大学以 EVA-14 作相容剂制得了物理性能优异的 NBR/EPDM 共混胶,由于 EVA 中的醋酸乙烯链段与 NBR、乙烯链段和 EPDM 都具有较好的相容性,增强了 NBR 与 EPDM 的界面作用,提高了共混胶的定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率,改善了耐天候老化、耐臭氧老化性^[13]。

(5)NBR 的其它共混物

NBR 可与 NR、SBR、EPR、CR、CIIR、PVC 及酚醛树脂等并用,根据并用配方的不同,可相互改性,提高某些性能,或者生成性能独特而又优良的新型合成材料。

国内 NBR 共混物的研究成果颇为显著。华南理工大学研究了表面处理剂三乙醇胺和硅烷偶联剂对白炭黑填充的不同并用比的 NBR/NR 胶料低温硫化胶性能的影响^[14]。青岛化工学院研究了炭黑品种及用量对 NBR/均聚氯醚橡胶并用胶性能的影响^[15]。华中理工大学采用双硫化体系,制备了 NBR/氯醚橡胶/NR 三元共混硫化胶,并对硫化胶的性能进行了测试^[16]。南京化工大学研究了非交联型 NBR/高聚氯乙炔热塑性鞋用材料,考察了并用比、填料、增塑剂及共混温度对这种材料性能的影响^[17]。上海交通大学研究了共混比、硫黄和叔丁基酚醛树脂硫化体系对 NBR/EVA 共混物性能的影响,对比了动态硫化和静态硫化共混物在性能上的差异^[18],他们还选用不相容硫化

体系研究了 NBR/聚丙烯酸酯橡胶共混体系,用动态硫化技术制备出了性能优良的并用胶^[19]。

3 我国 NBR 生产技术与国外的差距及存在的问题

3.1 主要技术差距

我国 NBR 的科研生产经过几十年发展,虽有长足的进步,但与国外相比仍有较大的差距,主要表现在聚合工艺落后、品种牌号少、产品档次较低、质量较差、物耗和能耗较高、新产品开发缓慢等方面。

(1)聚合方法

NBR 的生产方法分为低温聚合(冷法)和高温聚合(热法),国外先进的生产装置大都采用前者,我国却是兼而有之。

低温聚合和高温聚合的生产工艺过程大体相同,只是聚合温度、引发剂体系和操作条件有所差异。聚合方法不同也会使产品的成本有所差异,低温聚合产品的总成本比高温聚合产品约低 0.9%~4.8%。

低温聚合在 5~10℃下进行,采用过氧化氢二异丙苯引发剂;高温聚合在 30~50℃下进行,采用过硫酸盐作引发剂。聚合温度对 NBR 的微观结构和产品性能有重要影响。低温聚合 NBR 的微观结构规整度高,丁二烯序列中反式-1,4 链节质量分数较大,在丁酮中的溶解性能较好,具有较好的加工性能。高温聚合 NBR 支化度大,凝胶质量分数较大,加工较困难。聚合方法对 NBR 微观结构和产品性能的影响见表 1 和 2。

表 1 聚合方法对 NBR 微观结构的影响

聚合温度	丁二烯链节结构质量分数		
	顺式-1,4	反式-1,4	1,2-链节
低温	0.122	0.745	0.133
高温	0.148	0.709	0.143

(2)工艺流程

我国 NBR 的生产工艺是连续聚合与间歇聚合并存,国外则以前者为主。工艺流程不同使得产品性能有所差异,连续聚合工艺适用于多品种、小批量 NBR 的生产,产品有较低的门

表 2 聚合方法对 NBR 产品性能的影响

项 目	Polysar	Polysar Krynac
	301	800
聚合温度	高温	低温
在丁酮中的溶解度/ %	74	90
结合丙烯腈质量分数	0. 31~0. 34	0. 31~0. 34
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]		
生胶	83	83
混炼胶	76	83
拉伸强度/ MPa	18. 9	20. 3
扯断伸长率/ %	577	617
溶胀度/ %	42. 2	43. 4

尼粘度、较高的弹性和流动指数,加工性和压延挤出性能较好,而间歇聚合工艺适用于大批量的生产。

连续聚合和间歇聚合工艺方法所生产 NBR 的性能比较见表 3 和 4。

表 3 聚合工艺方法对 NBR 聚合特性及
微观结构的影响

项 目	连续聚合	间歇聚合
聚合操作参数		
停留时间	有	无
停留时间分布	有	无
聚合物粒子		
粒径	大	小
粒径分布	宽	窄
粒子数	少	多
胶乳稳定性	好	差
聚合反应速度	慢	快
聚合物结构		
低相对分子质量级分	少	多
数均相对分子质量	大	小
相对分子质量分布	宽	窄
化学组成分布	宽	窄

表 4 聚合工艺方法对 NBR 产品性能的影响

项 目	连续聚合	间歇聚合
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	121	106
流动指数	2. 98	3. 90
苯中溶解度/ %	100	100
凝胶质量分数	0	0. 15
结合丙烯腈质量分数	—	0. 279
拉伸强度/ MPa	36. 5	33. 8
扯断伸长率/ %	740	610

(3)工艺技术和设备

采用国内装置生产的 NBR 胶乳的主要缺点是:机械稳定性差、不能用泵输送(只能用氮

气压送)、大量不凝气体进入系统、脱气效率低(丁二烯和丙烯腈在一个塔内同时脱除)、胶浆中丙烯腈质量分数较大、丙烯腈和丁二烯的回收率分别为 61 %和 89 %。国外生产的 NBR 胶乳的机械稳定性好,可用泵输送,丁二烯采用二级或三级闪蒸脱除,单体回收率均可达到 95 %。

国内 NBR 生产装置的后处理部分采用管道凝聚,长网机洗涤,辊压及真空吸滤脱水,多层带状箱式干燥,使蒸汽和水的消耗量极大,污水量大,污水中细胶粒流失多。国外设备则采用槽式大颗粒凝聚,槽式水洗,挤压机脱水,箱式颗粒干燥,产品可压成规则的长方形。

国内外 NBR 生产装置的关键设备如聚合釜、脱气塔、干燥箱等的结构和材质也有很大差别。国内硬胶装置聚合釜采用夹套传热、框式搅拌器;脱气塔采用板环式塔盘;干燥箱采用多层带状结构。国外聚合釜则采用内列管传热、多层布尔马金式搅拌器,釜及内件材质主要是碳钢;脱气塔采用立式大孔径筛板塔盘或窄缝式筛板塔盘,塔板易拆卸,用不锈钢制造,塔体用碳钢制造;干燥箱则为热空气强制循环式单层干燥箱,传送带为不锈钢材质。

(4)产品结构

我国 NBR 产品牌号目前只有 8 个,其中兰化公司有 3 个,分别为 NBR-1704, NBR-2707 和 NBR-3604。吉化公司有 5 个,分别为 N220S, N220SH, N230SL, N230S 和 N240S。国内 NBR 产品结构体系不尽合理,多为通用型产品,特殊性能的 NBR 几乎为空白,品种牌号较少,使用范围窄,未能系列化,还不能满足各行业不同用途的需要。

兰化公司新 NBR 生产装置投产后,可生产 N21, N31, N32, N41, DN003, DN214, DN401, DN631 和 N34 等 9 个牌号,其中包括超高腈、高腈、中高腈、中腈、低腈 NBR 以及 PNBR、XNBR 和三元共聚 NBR。

国外公司生产的 NBR 品种牌号均为几十个,如日本合成橡胶公司 26 个、宝兰山公司 40 个、拜耳公司 13 个、Enichem 公司 15 个、固特异公司 26 个、尤尼罗伊尔公司 37 个,它们不但

能生产 NBR 通用产品,还可以生产 HNBR, XNBR, PNBR 等特殊性能的产品以及橡塑共混改性胶。

(5)产品质量
国内外 NBR 产品质量比较结果列于表 5。
国内硬胶产品的灰分质量分数和门尼粘度

表 5 国内外 NBR 产品质量比较

项 目	兰化 NBR-2707	吉化 N240S	瑞翁 N41	Polysar 802
灰分质量分数	≤0. 015	≤0. 015	≤0. 008	0. 005
结合丙烯腈质量分数	0. 27~0. 30	0. 245~0. 275	0. 27~0. 31	0. 27
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	70~120	50~62	65~90	88
硫化条件(℃× min)	142× 60	145× 50	145× 30	166× 10
拉伸强度/MPa	≥28. 0	≥14. 7	≥16. 9	16. 00
扯断伸长率/%	≥600	≥500	≥500	400

均较大,加工性能较差,硫化速度慢,使得设备加工能力下降,能耗增大,加工成本增大,但由于其采用的是高温聚合生产工艺,因此硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率均比国外低温聚合产品优异。国内软胶的灰分指标、硫化时间和拉伸强度均比国外产品略差,有待进一步提高。

国外采用低温聚合工艺生产 NBR,由于严格控制了聚合转化率,因此产品的烃质量分数相对较高,相对分子质量分布范围较窄,门尼粘度较低,生胶的塑性好,硫化速度快,加工性能优异,制品加工成本低。

(6)技术经济

由于国内外 NBR 生产装置在工艺技术上差异较大,采用国内生产装置的原材料消耗和公用工程消耗均高于国外,主要经济技术指标比较见表 6。

(7)新产品开发

国外 NBR 生产公司在新产品开发方面投入很大,相继开发成功了 HNBR、PNBR、XNBR、LNBR、NBR/PVC 热塑性弹性体、NBR/PP 热塑性弹性体、NBR/EPDM 共混胶等工业化新产品,形成了 NBR 的系列产品,极大地拓宽了应用领域。

相比之下,我国 NBR 新产品的开发速度缓慢,虽然已开发成功了 PNBR, LNBR, NBR/PVC 共沉胶等新产品,但均未形成大规模工业化生产能力,对 NBR/PP 热塑性弹性体和 NBR/PA 热塑性弹性体等的研究也仅仅处于实验室水平,并且基本是参考国外已有的技术,没有创新,同时还有许多 NBR 的新产品尚未

表 6 国内外 NBR 装置主要经济技术指标对比

项 目	国内平均水平	国外平均水平
生产能力/(万 t·a ⁻¹)	0. 7	1. 5
年操作周期/h	8 000	7 000
原料单耗/(kg·t ⁻¹)		
丁二烯	726. 3	667. 0
丙烯腈	280. 05	345. 00
化学品总量	—	146
包装材料/(个·t ⁻¹)	28	41
公用工程		
过滤水量/(t·t ⁻¹)	57. 3	11. 9
化学软水量/(t·t ⁻¹)	66. 85	4. 30
循环水量/(t·t ⁻¹)	—	191. 3
冷冻量/(MJ·t ⁻¹)	—	669. 7
电量/(kW·h·t ⁻¹)	386. 1	359. 0
中压蒸汽量/(t·t ⁻¹)	1. 60	0. 43
低压蒸汽量/(t·t ⁻¹)	4. 35	1. 60
仪表空气流量/(m ³ ·t ⁻¹)	270. 5	254. 0
工艺空气流量/(m ³ ·t ⁻¹)	—	110
氮气流/(m ³ ·t ⁻¹)	759	110
燃料量/(MJ·t ⁻¹)	2 355	—
综合能耗/(MJ·t ⁻¹)	23 522. 8	16 525. 0

涉足,这在一定程度上限制了我国 NBR 工业整体发展水平的提高。

3. 2 存在的问题

(1)技术储备问题

国外知名公司都在投入巨额资金开发自己的前瞻性技术,以产品的领先和升级换代取得竞争中的有利地位。相比之下,我国 NBR 的技术储备明显不足,对于一些重要的前瞻性技术,大都处于早期探索性研究阶段,缺少独创技术,使得 NBR 生产企业缺乏发展后劲,无形中制约了 NBR 工业的发展进程。

(2) 资源问题

生产 NBR 用丁二烯的消耗量占丁二烯消耗总量的 4%。我国现有丁二烯生产装置 18 套, 1997 年生产能力达到 61.9 万 t, 预计 2000 年可达到 72.4 万 t, 按 80% 开工率计算, 估计总产量只有 57.9 万 t, 而各种衍生物所需丁二烯的量按年消耗定额推算则为 70 万 ~ 71 万 t, 供需尚差 12 万 ~ 13 万 t^[20], 远远不能满足包括 NBR 在内的各种丁二烯衍生物的需求。

生产 NBR 用丙烯腈的消耗量占丙烯腈消耗总量的 4%。1998 年我国丙烯腈生产能力为 40.56 万 t, 产量为 35 万 t, 需求量为 45 万 t, 其中 NBR 需求量为 3.5 万 t, 供需缺口 10 万 t 左右。据有关专家分析, 2000 年我国丙烯腈总需求量约为 60 万 ~ 70 万 t, 年均增长率为 3%, 而产量仅为 50 万 t 左右, 缺口仍然较大, 无法满足包括 NBR 在内的各种丙烯腈衍生物的需求^[21]。

生产 NBR 的各种助剂虽已国产化, 但国产助剂质量不稳定, 性能相对较差, 价格高并且缺乏全面而系统的质量标准体系, 亟待解决。

4 我国 NBR 的发展对策

(1) 加强 NBR 引进技术的消化吸收与创新工作, 不断完善聚合配方, 研制新型助剂, 改进生产工艺, 强化过程控制。

(2) 借鉴引进的软胶生产技术, 尤其是集散控制系统技术, 加速改造现有硬胶生产装置, 以改善产品质量和降低消耗, 满足国防工业日益增加的需求。

(3) 尽快建成年生产能力为 1 000 t 的 PNBR 生产装置, 使加工性能、劳动环境、操作条件和制品质量与块状胶相比均得到改善, 加工行业无需添加设备, 使用方便。

(4) 大规模生产 NBR/PVC 共混胶, 提高产品附加值。建议借鉴国外开发 PVC 系热塑性弹性体的经验, 以日本瑞翁公司 Elastar 为参照物, 尽可能降低产品的压缩永久变形, 提高耐热、耐天候性, 开发并生产 NBR 块胶、PNBR、XNBR 与 PVC 的动态硫化型热塑性弹性体的系列产品, 使得 NBR/PVC 机械共混型、动态硫

化型产品以及共沉胶均能形成批量生产的能力, 满足各个方面不同用途的需要。

(5) 开发 HNBR 生产技术, 建议尽快建成千吨级工业生产装置, 使产品尽早投放国内市场, 迎接汽车及相关工业的挑战。

(6) 加大投入和加速进行对 XNBR、LNBR、NBR/PP 热塑性弹性体和 NBR 胶乳氢化改性等技术的研究开发, 并转化成现实生产力, 为有关行业提供高科技、高附加值的 NBR 产品。

(7) 适当组织安排 NBR 的其它延伸加工技术, 如 NBR/PA 热塑性弹性体、NBR/EPDM 共混物、导电型 NBR、NBR 多元共混物、多元共沉胶等制备技术及其应用技术的研究。

(8) 由于我国 NBR 的生产、加工和应用研究长期分属不同系统, 往往互相脱节, 对开发新产品及提高现有产品质量极为不利, 因此必须加强 NBR 生产、加工和应用研究之间的联系, 使之形成良性循环。

参考文献:

- [1] Anon. Nitril rubber in China[J]. European Rubber Journal, 1999, 181(1): 7.
- [2] 佚名. 兰化开发出高饱和丁腈橡胶[J]. 中国化轻物资信息, 1999(17): 20.
- [3] 吉文苏. 氢化丁腈橡胶的开发研究[J]. 弹性体, 1998, 8(3): 14.
- [4] 王炼石. 用淀粉黄原酸酯交联包覆法制备粉末丁腈橡胶[J]. 橡胶工业, 1992, 39(8): 471.
- [5] 何仕新, 戚成盛, 程永祜, 等. 用凝聚法制备粉末丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(60): 331.
- [6] 何仕新. 粉末丁腈橡胶投放市场[J]. 合成橡胶工业, 1996, 17(2): 126.
- [7] 何仕新. 半交联型粉末丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(1): 19.
- [8] 中国石油化工总公司、兰州化学工业公司、兰州化学工业公司合成橡胶厂. 丁腈橡胶粉的制备方法[P]. 中国专利, ZL 93 101 142. 6. 1996.
- [9] 宋国君, 邓本诚. 用 MAC 增容的 NBR/PP 共混型热塑性弹性体[J]. 合成橡胶工业, 1992, 15(2): 75.
- [10] 潘炯玺. 相容剂对 NBR/PP 共混型热塑性弹性体性能的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44(6): 327.
- [11] 邓本诚, 张小平, 成世奎. NBR/PA 热塑性弹性体的相态研究[J]. 合成橡胶工业, 1991, 14(6): 421.
- [12] 许洪芬, 靳海洋, 刘传成. NBR/EPDM 共混物的研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(10): 599.
- [13] 郑金红, 朱玉俊. NBR/EPDM 的增容共混[J]. 弹性体,

1993, 3(1): 24.

[14] 蔡海燕, 蔡 移, 缪桂韶. 表面处理剂对白炭黑填充的 NBR/NR 胶料低温硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 217.

[15] 刘毓真, 吴 涛. 炭黑品种及用量对 NBR/CHR 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44(8): 458.

[16] 罗利玲. NR/NBR/氯醚橡胶三元共混物性能的研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(10): 579.

[17] 吴石山. NBR 改性 HPVC 鞋用材料的研制[J]. 橡胶工

业, 1997, 44(3): 139.

[18] 张祥福, 许 琪, 张隐西. EVM/NBR 动态硫化共混物性能的研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44(9): 521.

[19] 张 勇, 张隐西. NBR/聚丙烯酸酯橡胶共混物动态硫化的研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44(12): 707.

[20] 杨 华. 丁二烯生产应用与市场前景[J]. 中国化轻物资信息, 1999(1): 9.

[21] 姜 波. 丙烯腈市场供少求多[J]. 中国化工信息, 1998(26): 8.

收稿日期: 2000-03-15

SR 涨价势在必行

中图分类号: TQ333 文献标识码: D

英国《欧洲橡胶杂志》2000 年 182 卷 5 期 26 页报道:

拜耳公司橡胶分公司将提高 SR 售价。自从 1995 年以来, 许多 SR 产品的售价不断下滑, 使价格下降到在该领域继续投资扩大产能已证明为不智之举。

目前, 原油价格急剧上扬, 需求开始大于供应量。拜耳的经理们既可以任凭市场出现短缺, 也可以提高价格以证明投资扩大产能是合理的。他们的决定是只要有可能就提高价格。

BR、溶聚丁苯橡胶(SSBR)、CR、EPDM 和 NBR, 甚至还有乳聚丁苯橡胶(ESBR)的部门经理证实, 价格已降到了低于可再投资的水平, 在拜耳可以增加生产能力之前, 或者需要提高价格, 或者需要进一步降低成本。

在 BR 和 SSBR 方面, 公司已完成了将年产能从 1994 年的 22.8 万 t 提高到目前 55 万 t 的 5 年计划。由于采纳了拜耳在世界各地工厂中的成功经验, 实现这一目标仅用了 2.7 亿美元投资。拜耳还想扩大其较小工厂的规模, 使之年产能至少达到 10 万 t。

目前, 全球 BR 和 SSBR 的销量约为 300 万 t, 每年的增长幅度稳定在 3% 左右, 即每年增加约 10 万 t 新需求, 相当于每年需要增加一个 10 万 t 的新厂。

自 1994 年以来, 拜耳每年约增加 5 万 t 生产能力, 大约吸收了 1/2 市场新需求。中石化的扩张速度与之相似。这两家是世界上最大的 BR 和 SSBR 生产商(其中以拜耳稍稍领先), 每家的年产能均超过了 50 万 t。紧随其后的是 3 家轮胎公司——固特异、米其林和费尔斯通,

然后是陶氏化学公司。在这六大公司之后有 20 家公司, 每家的年产能均不足 15 万 t, 且大都是位于亚洲的新秀。许多新入这一行业的公司发现, BR 制造业并不像他们预期的那样可以赢利, 因为他们在 90 年代中期加盟这一行业时, 生胶价格比现在高得多。

拜耳希望在亚洲拥有世界级的 SR 生产设施, 而不久她可能有机会购买至少一家亚洲的生产厂, 然后把它扩充至世界规模。目前除中国外, 亚洲唯一具有世界规模的 SR 生产厂是韩国锦湖厂。

轮胎公司趋向于增加从开放市场上获得生胶的比例。他们将继续自己生产他们认为对其加工工艺极为关键的橡胶品种, 而对其它品种, 则一旦供应商建立了信誉, 他们就会从公开市场上购买。

目前陶氏化学公司适度扩建了在原东德的生产厂, 但在世界其它地方却没有值得一提的投资。

尽管拜耳的生产能力在过去 5 年中翻了一番, 但它们都是以低于 BR 厂正常投资的成本建立起来的, 而以后再增加每吨生产能力所需投资则将要高得多。这意味着, 如果拜耳要继续投资扩大产能, 几乎不可避免地要提高产品价格。拜耳在大西洋两侧的产量差不多, 这样有两个优点。一是平衡了因欧元和美元汇率波动造成的危机; 二是减少了原材料远距离运输, 在若干年内拜耳不再需要运送原材料横渡大西洋, 这将进一步降低生产成本。

除了在亚洲雄心勃勃的计划外, 拜耳还打算将她在德国多尔马根厂的年产能从 5 万 t 提高到 12 万 t。

(涂学忠摘译)