

乙丙橡胶聚合催化体系更新

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

乙丙橡胶(EPR)是以乙烯和丙烯为基础单体共聚而成的一类合成橡胶的统称。EPR 的耐候性好,广泛应用于汽车、润滑油改性、电线电缆、塑胶跑道、树脂改性等领域。EPR 包括两种类型,一类是由乙烯、丙烯两种单体共聚而成的二元乙丙橡胶(EPDM),另一类是由乙烯、丙烯、非共轭二烯烃三种单体共聚而成的三元乙丙橡胶(EPDM)。

EPR 的工业化生产方法主要有溶液、悬浮和气相聚合法。其中溶液聚合法工艺是目前 EPR 生产的主导工艺,采用此工艺的装置生产能力约占世界总生产能力的 88.0%,悬浮聚合法约占 5.8%,气相聚合法约占 6.2%。传统齐格勒-纳塔型溶液聚合法工艺是目前国内外生产 EPR 最广泛使用的方法。悬浮聚合生产工艺流程短,投资和成本较低,但产品性能没有突出优点,应用范围较窄。气相聚合由美国联碳公司于 1985 年推出,与前者相比,其流程更短,生产成本也较低,且不使用溶剂和稀释剂,因此不存在排污问题。随着气相聚合法技术的不断完善和优化,其发展前景十分广阔。

茂金属催化后来居上。EPR 催化剂的演变成为推动其发展的原动力之一。EPR 催化剂从最初的齐格勒-纳塔催化剂的钛系、钨系发展到目前的茂金属系列等,其物理性能和加工性能等不断改善。茂金属催化剂型溶液聚合工艺将成为今后主要的发展趋势之一,采用茂金属技术生产的 EPR 的市场份额逐步增大,齐格勒-纳塔技术型产品逐步减少。

美国陶氏化学旗下的陶氏弹性体业务部于 2013 年 10 月 2 日宣布,开发出新一代茂金属催化剂专利技术——“茂后”(post-metallocene)催化剂技术。该技术可提高产品的门尼粘度,扩宽产品应用范围。应用该技术在路易斯安娜州普拉奎明兴建世界级 EPDM 工厂,预计 2016 年投产。“茂后”催化剂是自 1980 年 Walter Kaminsky 发现茂金属催化剂后出现的、以周期表中后过渡元素为核心的催化剂。此前“茂后”催化剂已在聚烯

烃聚合中获得成功应用。

德国朗盛公司近来开发了 Keltan ACE 环保技术,并将在中国常州 16 万 $t \cdot a^{-1}$ 的 EPDM 项目上应用。与传统技术相比,Keltan ACE 催化剂技术可以降低生产能耗。由于其具有高催化效率,因此无需进行催化剂萃取。此外,该技术还可以生产充油 EPDM 和较高相对分子质量 EPDM 等新等级产品。

改性产品多样化。EPDM 的产品结构正在发生变化,各种改性 EPDM(如氯化、磺化、环氧化、离子化、硅改性以及各种接枝 EPDM 等)、专用 EPDM(如电线电缆用、润滑油改性用、树脂改性用 EPDM 等)、特种 EPDM(如液体、超低粘度、超高相对分子质量、高充油、超高门尼粘度、长链支化、双峰结构 EPDM 等)已成为重要的 EPDM 品种;采用新型第二、第三、第四单体合成新型二元、三元、四元 EPR 以改进 EPR 综合性能成为目前研究开发的热点。传统的 EPDM 已受到其他更廉价热塑性弹性体的冲击。随着环保理念的进一步强化,环保化工艺以及环保型 EPR 将成为 EPR 生产和需求结构的重要变化。

中国亟须自主技术。中国石油化工股份有限公司是国内最早从事 EPR 科研生产的企业,并拥有唯一一套已投用的 EPR 工业生产装置。中国石油吉林石化分公司(简称吉林石化)于 1997 年 9 月引进日本三井化学公司溶液聚合法技术,建成一套 2 万 $t \cdot a^{-1}$ 的 EPR 生产装置。该装置引进时可生产 24 个牌号的 EPR 产品,由于产品和国内不对路,原引进牌号只保留了 4045,吉林石化自行开发了 J0010, J0020, J0030, J0050, 2070, 3060P, 3080P 和 3092E 等新牌号。

我国 EPR 应加强引进技术的消化吸收、产品升级换代及技术创新,尽早形成具有自主知识产权的产品和技术。我国 EPR 的劣势还在于产品结构不够合理,产品的市场竞争力较弱。同时,目前不断增长的市场需求使得扩大规模势在必行。预计 2015 年我国的 EPR 产能有望达到 16 万~20 万 $t \cdot a^{-1}$,届时将大大缓解我国 EPR 的供需矛盾。

(摘自《中国化工报》,2013-10-22)