

我国 SSBR 生产消费现状及发展建议

崔小明

(北京燕山石化公司研究院,北京 102550)

溶聚丁苯橡胶(SSBR)是丁二烯和苯乙烯在烃类溶剂中采用有机锂引发阴离子聚合制得的一种共聚物,具有耐磨、耐寒、生热低、回弹性好、收缩性低、色泽好、灰分少、纯度高以及硫化速度快等优点。近年来,随着轮胎子午化的普及,尤其是新型节能子午线轮胎的发展,对轮胎用胶提出了更高的要求:不仅要求胶料强度高,抗湿性能好,还要求滚动阻力低。乳聚丁苯橡胶(ESBR)抗湿滑性好,但滚动阻力大;天然橡胶和顺丁橡胶滚动阻力小,但抗湿滑性又差;而 SSBR 则兼具有滚动阻力小,抗湿滑性和耐磨性能优异等优点,在轮胎工业,尤其是绿色轮胎、防滑轮胎、超轻量轮胎等高性能轮胎中具有广泛的应用,是目前世界各国重点研究、开发和生产的新型合成橡胶品种之一。根据不同的性能要求,具有不同结构特点的 SSBR 产品得到蓬勃发展,产品主要有乙烯基 SSBR、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)、高反式 SSBR 及各种新技术聚合物等。

目前工业上 SSBR 通常是以烷基锂(主要是丁基锂)为引发剂,烷烃或环烷烃为溶剂,四氢呋喃(THF)为无规剂,醇类为终止剂来进行合成的。工业生产方法主要有 Phillips 法和 Firestone 法两种,前者以间歇聚合为主,后者以连续聚合为主,其它技术都是在这两种技术的基础上发展起来的。连续聚合法具有生产能力大、产品质量均一性好、劳动强度低、仪表控制系统简单以及设备投资少等优点,是今后的发展方向。

1 生产现状

根据世界合成橡胶生产者协会(IISRP)统计,目前世界 SSBR 的总生产能力约为每年 92 万 t,年消费量约为 90 万 t。生产厂家主要集中在美国、日

本和西欧,且多为多功能生产装置,可同时生产 SSBR、聚丁二烯橡胶(BR)、热塑性弹性体(TPE)等,其中西欧的年生产能力为 22.7 万 t,约占世界总生产能力的 24.7%;美国的年生产能力为 34.5 万 t,约占世界总生产能力的 37.5%;日本的年生产能力为 14 万 t,约占世界总生产能力的 15.2%。我国大陆 SSBR 的生产装置有 2 套,总生产能力为每年 6 万 t。其中一套是北京燕山石化公司合成橡胶厂的年产 3 万 t SSBR 生产装置。该装置采用该单位研究院的技术,采用单釜间歇聚合工艺,以抽余油为溶剂,丁基锂为引发剂,双釜凝聚,两段机干燥,湿溶剂回收采用单塔。另外一套是广东茂名石化公司乙烯工业公司于 1997 年引进比利时 Fina 公司技术(原 Phillips 技术)建成的年产 3 万 t SSBR 生产装置。装置由两条生产线组成,一条是年生产能力为 3 万 t SSBR 生产线,另一条是设计为年产 SBS 和低顺式聚丁二烯橡胶各 1 万 t。根据市场需求情况,这 3 个品种的生产可随时进行调整。世界 SSBR 的主要生产厂家以及我国 SSBR 主要产品牌号情况分别见表 1、表 2 和表 3 所示。

2 消费现状及市场前景

目前世界上 80% 的 SSBR 用于轮胎生产,20% 用于塑料改性和制鞋等。在欧洲和美国,SSBR 主要用于轮胎(尤其是用作胎面胶),其次是聚苯乙烯改性和制鞋以及各种浅色橡胶制品。在日本,SSBR 除用于轮胎外,还大量地用于聚苯乙烯改性。我国 SSBR 产品主要用来生产胶鞋和轮胎,年消耗量约为 2~3 万 t。由于国产 SSBR 的乙烯基含量较低,尚属于第一与第二代之间的产品,抗湿滑性能和滚动阻力等性能指标以及质量

表 1 世界 SBR 主要生产厂家情况

万 t · a⁻¹

生产厂家名称	生产能力	主要产品	生产厂家名称	生产能力	主要产品
比利时阿托菲纳弹性体公司	2.5	SSBR、TPE	巴西 Petroflex 工业公司	2.0	SSBR、BR、TPE
法国拜尔弹性体公司	3.2	SSBR、BR	墨西哥 Dynasol 弹性体公司	4.0	SSBR、BR、TPE
法国米其林公司	4.0	SSBR、BR	日本旭化成公司	6.7	—
意大利 Polimeri 欧洲分公司	1.0	SSBR、SBS	日本弹性体公司	2.8	SSBR、BR
西班牙 Dynasol 弹性体公司	3.0	SSBR、BR、TPE	日本合成橡胶公司	2.5	SSBR、加氢聚合物
英国埃尼公司	3.0	SSBR、BR	日本瑞翁公司	2.0	SSBR、BR
德国陶氏化学公司	6.0	—	韩国锦湖公司	2.7	SSBR、BR、SBS
美国凡事通聚合物公司	18.0	SSBR、BR	中国台湾奇美工业公司	1.0	SSBR、TPE
美国合成橡胶公司	2.0	—	南非 Karbochem 公司	1.8	SSBR、BR
美国拜耳公司	7.5	—	中国石油化工集团公司	6.0	SSBR、BR 和 SBS
美国固特异公司	7.0	—	独联体沃龙涅什合成橡胶公司	3.0	—

表 2 北京燕山石化公司 SBR 产品主要牌号及性能

主要性能	Y833A	Y833B	Y833E	Y833AX	Y833BX
门尼粘度 M(1+4)100℃	50~60	40-50	65-75	50-60	40-50
300%拉伸强度/MPa	10-20	10-13	12	10-12	10-12
拉伸强度/MPa	20-25	20-25	20-24	20	22-26
伸长率/%	≥450	≥450	≥450	≥450	≥550
挥发分/%	≤0.5	≤0.6	≤0.4	≤0.5	≤0.5
灰分/%	≤0.2	≤0.1	≤0.2	≤0.1	≤0.1

表 3 茂名石化公司 SBR 主要牌号及性能

特性	F1204 ^①	F1205 ^①	F1206 ^①	F410 ^①	F375 ^②	F376 ^②	F377 ^②
门尼粘度 M(1+4)100℃	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
w(苯乙烯含量)/%	25	25	25	—	25	25	25
充油量/份	0	0	0	0	37.5	50	37.5
微观结构类型	星型无规	线型无规	星型无规	线型无规	星型无规	星型无规	星型无规
w(Cis-1,4)/%	25	35	—	—	25	—	—
w(Trans-1,4)/%	47	54	—	—	47	—	—
w(乙烯基)/%	28	11	—	—	28	—	—
w(嵌段苯乙烯)/%	—	17.5	—	—	—	—	—

备注:①为 SiCl₄ 偶联的嵌段共聚物;②为 SnCl₄ 偶联的无规共聚物。

稳定性能与进口产品相比尚有差距。因此,国产 SBR 一般只应用于斜交轮胎生产,子午线轮胎生产所需则主要依赖进口。如华南橡胶轮胎公司目前生产的高档轮胎均使用进口 SBR;南京锦湖轮胎公司也使用进口 SBR 为国产“别克”等高档汽车生产配套胎。我国两套 SBR 生产装置自投产以来,一直未能实现满负荷运转,全国年产量最高不超过 2 万 t。上海轮胎集团公司自 1998 年起在其斜交轮胎中使用 SBR 替代乳聚丁苯橡胶 SBR1500,年用量约为 6000t;荣成成山轮胎也在其斜交轮胎中使用 SBR;国内的桦林轮胎、珠江轮胎、江苏轮胎厂也在试产国产 SBR 产品。

近几年,我国 SBR 的平均消费比例仅占丁苯橡胶总量的 5%~6%,大大落后于发达国家

30%~40%的水平。主要原因是国内高档汽车比例较小,对轮胎速度及节能性能要求不高所致。此外,国内 SBR 生产起步较晚,产品牌号少,技术性能不先进及推广应用力度不够也是较重要的原因。但是随着我国汽车工业及轮胎工业的发展,这种现象将会逐渐得到改变,尤其是国家“费改税”政策实施后,SSBR 的节能特点会得到充分的发挥和体现,消耗比例也将会逐年增加。

随着外资企业在中国投资规模的加大以及我国汽车工业及高速公路的发展,高性能轮胎的需求量将会逐步增加,尤其是“费改税”政策的实施,SSBR 用于轮胎的节能、安全、舒适的特点将会越来越受到人们的关注和青睐。国内轿车工业的发展和国外轮胎厂家进入我国必将促进轮胎行业与

国际接轨,迫使 SSBR 在轮胎中的用量向发达国家的比例靠拢,国内如沈阳米其林和大连固特异等十家合资和独资企业的子午线轮胎占总轮胎条数的比例正在不断增长,国内的轮胎供应商如上海轮胎橡胶集团也将不得不使用 SSBR 作胎面胶,以符合德国、美国等国家汽车排气标准及抗湿滑等方面的指标要求。预计 2005 年,国内丁苯橡胶总消耗量为 56 万 t,轮胎耗胶量约为 34 万 t,按 SSBR 比例 15% 计算,约需 5 万 t,加上制鞋等其他行业的需求,预计 2005 年国内对 SSBR 的需求量将达到约 7 万 t。

3 存在问题及发展建议

我国大陆 SSBR 年生产能力虽然有 6 万 t,但连续几年来装置利用率不高,产量最高时也不过 2 万余吨,国内用户也不稳定,目前除制鞋行业外,轮胎用户很少,消耗量增长比率大大滞后于国外。原因主要有以下几个方面:

1. 国内加工应用条件受限。目前只有几家大型轮胎企业在从事使用 SSBR 的研究,国内大多数的中、小轮胎企业在加工设备及配合技术等方面尚不具备条件,因而影响了 SSBR 市场的发展;

2. 国产高档汽车比例小,对高性能轮胎的需求不迫切,此外,由于国内轮胎子午化率比较低,对 SSBR 的需求量不是太大;

3. 国产 SSBR 品种牌号较少,从产品性能上不能充分满足各种制品的要求;

4. 产品推广力度不够。我国两套 SSBR 装置均可生产 SBS 产品。由于国内 SBS 近年来市场缺口很大,又有较好的经济效益,因而厂家不急在于 SSBR 的研发及推广应用方面付出代价。

为了加快我国 SSBR 的发展,使之更好地为我国的国民经济建设服务,针对目前我国 SSBR 的发展现状及国际发展趋势,今后应该:

1. 在进一步完善间歇式聚合工艺的基础上,积极开发和推广连续聚合工艺。连续聚合是适应 SSBR 大规模生产、提高生产效率、降低生产成本的重要途径。因此,我国应加快连续法 SSBR 生产技术的开发。在聚合技术开发过程中,应采取工艺与工程设备并重的方针。聚合设备应以双釜系列为主,搅拌器可以采用优选带刮刀的螺带式等,以减少釜内物料上下返混的几率;可考虑采用

能达到破杂目的,可切换操作的预混釜,静态混合器也可考虑作为预混釜的一种形式;确定凝胶抑制剂和结构调节剂的同时要注意研究各种添加剂之间的协同效应。除釜式聚合外,可借鉴苯乙烯负离子聚合的工业化开发经验,探索研究环管式聚合工艺。环管式工艺集湍流的微观混合与接近层流的宏观混合于一身,是一种有前途的工艺。此外,建议积极开发橡胶后处理干法工艺,以降低生产成本。在此基础上,尽可能建设多功能生产装置,在同一套装置上生产 SSBR、SBS、LCBR 等锂系产品,以根据市场需求灵活调节产品的生产。

2. 在现有基础上开展 SSBR 新品种的研究开发工作。随着结构控制设计技术和集成化概念的进步,一些新型结构的 SSBR 如嵌段无规型 SSBR、单元组成与结构呈梯形渐变状态的 SSBR,三元无规共聚的 SIBR 令人瞩目。我国也应加快这些产品的开发和利用力度,以扩大 SSBR 品种牌号,调整产品结构的合理分布,加大市场开发和加工应用的深度和广度。加快我国 SSBR 的研究开发速度,尽快提高国产 SSBR 产品的竞争力。争取尽早向市场提供高品质产品,这对于提高我国丁苯橡胶的应用比例和带动我国汽车及轮胎工业的发展均具有重要意义。

3. 加强 SSBR 产品的推广应用工作。国内两套 SSBR 装置均属于中石化集团公司,但连续几年开工率一直不高。其原因除产品牌号尚不能满足需要外,推广应用工作力度不够也是主要因素之一。因此,要下大力气加强产品加工应用技术的研究,强化应用推广和市场开发工作,开拓产品应用领域的技术服务,把产品与技术的推广应用以及售后服务延伸到最终用户和制品,根据用户的需要开发相适应的产品牌号。

▲今年 1~9 月份,双星出口创汇同比增长 66.38%;销售收入同比增长 11.95%。其中,第三季度出口创汇同比增长 74.80%;销售收入同比增长 18.14%。

张艾丽

▲日前,由山东三工橡胶有限公司等 3 名股东出资 3000 万元在诸城市经济开发区成立了山东安驰轮胎有限公司。该公司主要制造和销售轮胎、橡胶制品,经营橡胶制品原料,现在该公司生产的全钢载重子午线轮胎已投入市场。王旭涛