

热塑性弹性体生产现状与发展趋势

孟 晖

1 概述

热塑性弹性体(TPE)是一种性能介于橡胶和热塑性塑料之间的高分子材料,具有橡胶和塑料的双重性和宽广特性,广泛应用于汽车、电子电气、建筑、医疗等领域。随着新技术介入,促进TPE性能不断优化和提升,应用领域不断拓展,汽车和医疗领域需求尤其强劲;此外由于人们环境意识的提高,材料回收性成为选材的一个重要因素,目前全球废弃的PVC造成环境严重污染,国外限制使用PVC呼声日趋高涨,也促进了TPE消费快速增长。目前工业化生产TPE主要分为以下几类:苯乙烯类(TPS)、烯烃类(TPO)、氯乙烯类(TPVC)、聚氨酯类(TPU)、聚酯类(TPEE)、酰胺类(TPAE)、有机氟类(TPF)、双烯类(TPB、TPI)等。

2003年全球TPE消费量约为185万t左右,过去10年全球年均增长速度保持在6%左右。目前TPE消费结构中TPS约占44%、TPO占31%、TPU占9.5%、TPEE占6.5%、其他TPE占9%左右。运输业及有关行业已成为TPE主要的下游消费市场,2003年用量约为105万t左右。随着美国和欧洲汽车产量的增加,以及中国及环太平洋地区一些国家工业的迅速发展,TPE应用日益扩大,近年来增长强劲的是动态硫化热塑性弹性体(TPV),在以汽车为中心的应用市场上以超过15%的速度保持连续增长。它作为替代橡胶和软质PVC的新型高性能材料,具有成本和性能上的优势。据国外报道预测,未来几年苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)仍将居用量之首,但是所占份额呈下滑趋势,随着烯烃类(TPO)进入汽车和医疗市场,替代传统的热固性橡胶和聚氯乙烯材料等,TPO的市场份额将不断扩大,消费量快速增长。未来几年全球TPE消费将提速,预

计年均需求增长率将达到7%左右,2006年全球TPE需求量将达到220万t左右。

我国是全球TPE重要的消费市场,2004消费量约为45万t,其中主要是苯乙烯和丁二烯嵌段共聚物(SBS),随着我国近年来汽车工业爆炸式增长,TPO类热塑性弹性体的应用将迅猛增加,预计未来几年我国TPE的消费年均增长率约为12%以上,2006年消费量将达到56万t左右。我国将成为全球TPE需求增长最快的国家之一,尤其是以汽车为中心的应用市场将保持年均15%~20%的高速增长。

2 热塑性弹性体现状与进展

2.1 苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)

苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)为丁二烯或异戊二烯与苯乙烯嵌段型共聚物,主要品种为SBS,目前全球TPS生产能力约为110万t左右,年产量约为80万t以上。2004年我国SBS生产能力约为30万t,主要生产企业为巴陵石化、燕山石化、茂名石化、锦州石化、大庆石化和独山子石化等,年产量约为24.3万t左右。SBS具有良好的拉伸强度和弹性,耐摩擦和疲劳性能优异,且价廉物美,主要用于胶鞋、改性沥青、合成树脂改性剂和粘合剂等,其中80%左右消耗量用于制鞋业。目前我国已经成为全球鞋类主要生产国与出口国,2004年我国胶鞋产量为55亿双,出口约43亿双。由于胶鞋制造是典型的劳动密集型加工产业,在我国未来发展前景十分看好,而目前国内SBS尚无法满足市场需求,每年需要从我国台湾省、韩国、日本和俄罗斯进口大量的SBS产品,2004年进口量为约为19.8万t左右。

发达国家和地区的异戊二烯取代丁二烯的嵌段苯乙烯聚合物(SIS)发展很快,其产量已占

TPS 产量的 30% 左右, 约 90% 用于粘合剂领域, 采用 SIS 制备的热熔胶不仅粘接性能优越, 而且耐热性好, 成为欧美日各国热熔胶的主要材料。我国自 20 世纪 90 年代中期开始 SIS 研究开发, 燕山石化开发了 3 个牌号 SIS 产品, 吉化开发了 JHY201 和 301 两个牌号产品, 但是目前均没有实现工业化, 仅巴陵石化建有 1 套 SIS 生产装置, 2003 年产量为 5000t 左右, 用于生产热熔压敏胶带。近年来我国热熔胶市场一直保持快速增长势头, 2004 年热熔胶消费量达到 12.5 万 t, 其中热熔压敏胶带产量达到 5.6 万 t, 消耗 SIS 1.75 万 t 左右, 其中为满足国内市场需求从国外进口 1 万 t。近年来随着我国大型乙烯装置的建设速度加快, C₃ 资源综合利用将加快实施, 将为我国加快发展 SIS 提供原料保障。

由于 SBS 存在的最大问题是不耐热, 为此欧美等国对其进行了一系列性能改进, 其中利用 SBS 经饱和加氢得到 SEBS, 可使抗冲强度大幅度提高, 耐候性和耐热老化性明显提高, SEBS 不仅可以替代 SBS 应用, 还是工程塑料类如聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC) 合金的增容剂, SBS 或 SEBS 与聚丙烯 (PP) 熔融共聚形成互穿网络化合物 (IPN), SBS 或 SEBS 为基材与其他工程塑料形成 IPN-TPS, 大大提高了工程塑料的耐寒和耐热性能。国内 2002 年巴陵石化的 SEBS 中试装置通过鉴定, 计划未来两年内建设年产 3 万 t 的 SEBS/SIS 装置。

近几年来国外发达国家和地区苯乙烯类 TPE 产品市场成熟, 需求增长稳定, 国内外新品种开发主要集中在茂金属合金、医疗用无毒透明产品等方面。

如国外最新开发的新型茂金属聚合物聚苯弹性体 (PSE), 其中苯乙烯含量达到 80%, PSE 与聚乙烯 (PE) 形成了两相连续分布的共混合金, 这种合金既具有强度又具有韧性, 成为力学性能优异的韧性材料。

美国 Teknor Apex 公司开发用于医疗管用的 MP1508L1 和 MP1871-R 配混料, 属于结合氢化异戊二烯橡胶的 TPS 产品, 替代传统胶乳和塑料填充管, 具有更好的透明度和加工性能。

2.2 烯烃类热塑性弹性体 (TPO)

聚烯烃类热塑性弹性体 (TPO) 由橡胶和聚

烯烃构成, 通常橡胶组份为三元乙丙橡胶 (EPDM)、丁腈橡胶 (NBR) 和丁基橡胶; 聚烯烃组份主要为聚丙烯 (PP) 和聚乙烯 (PE), TPO 目前成为汽车和家电领域的主要橡塑材料, 其中在汽车上的用量占总产量的 75% 以上, 成为热塑性弹性体 (TPE) 中增长最快的一个品种, 目前 TPO 产品中用量最大的是 EPDM/PP。

TPO 生产工艺开发最早的技术是机械掺混法, 随着美国高级弹性体系统 (AES) 公司成功开发用完全动态硫化工工艺制备的聚烯烃热塑性弹性体 (TPV), 其性能大为改观, 耐压缩变形性、耐热老化性、耐油性等有明显改善, 成为目前 TPO 市场上主流产品。动态硫化工工艺成为 TPO 合成工艺技术的主要发展方向。目前全球 TPO 消费量约为 58 万 t 左右, 未来几年的增长速度将高于 TPE, 达到 7.5% 左右, 2006 年全球 TPO 需求约为 73 万 t。

我国 TPO 开发较晚, 随着我国汽车工业快速发展, 加之轿车塑化与轻型化发展趋势, 近年来国内对 TPO 需求量迅猛增加, 应用研究进展迅速, 部分国产 TPO 专用料已开始替代进口汽车专用料, 但是 TPV 生产较少, 尚处于起步阶段。

大连理工大学开发的系列 EPDM/PP 产品用于生产汽车保险杠、内饰件、仪表板、风机罩、轮罩和箱包等, 产品已经通过认证, 目前在夏利、奥迪、捷达和奥拓等轿车中应用, 产品达 30 余种。北京化工研究院承担国家“八五”攻关项目, 进行研究 EPDM/PP, 目前产品主要是汽车保险杠和仪表板, 用于上海桑塔那、一汽解放轻型卡车和二汽重型卡车, 替代进口材料, 累计装车 150 万辆以上。中科院长春应化所 PP 为基础树脂, EPDM 为增韧剂, 二异丙基苯类过氧化物为交联剂, 加入刚性填料、滑石粉、碳酸钙, 研制开发出汽车保险杠专用料。福州塑料研究所开发的新型改性塑料 EPDM/PP, 具有良好的机械强度和刚性、较高的热变形温度和适宜的熔体流动速率, 可以用作汽车保险杠和仪表板。中石油吉化公司研究院建有年产能力 1000t 的 EPDM/PP 生产装置, 产品为 JHH-221、JHH-222、2E1 等 3 个品种, 主要为一汽生产线所配套, 可以用于 30 余种汽车配件的生产。北京燕山石化公司树脂所将 PP、EPDM 和云母共混制得既有耐冲击性又具有较高弯曲模

量的复合材料,可以用于注塑汽车仪表板和汽车塑料件等。金陵石化研究院以高熔体指数的本体聚合物 PP 为基础树脂,采用非过氧化物交联体系,研制出 PP/EPDM/PE(聚乙烯)汽车保险杠,该法与传统的有机过氧化物交联体相比,工艺简单、产品质量好。辽阳石油化纤公司用均聚物 PP、EPDM、相容剂、滑石粉共混,研制出高冲击性 PP 汽车保险杠。洛阳石油化工总厂以 PP 和 EPDM 为主要成份研制出新的汽车方向盘专用料,综合性能优良。目前 EPDM/PP 作为汽车保险杠成为汽车工业发展趋势,如日本目前汽车保险杠 80% 采用 EPDM/PP 制造,在西欧也有 60% 左右汽车保险杠采用 EPDM/PP 材料制备而成。近年来我国汽车工业呈现超高速增长势头,2004 年累计汽车生产量为 519 万辆,成为世界汽车第四大生产国,业内专家预计未来我国汽车工业仍将保持快速增长势头,2010 年将达到 800 万辆。其中主要增加为轿车产量,同时轿车的国产化率也在不断提高,2004 年我国汽车仅保险杠和仪表板消耗 EPDM/PP 为 2 万 t,预计 2006 年我国汽车工业对 EPDM/PP 需求量将达到 3 万 t 左右。

目前 TPV 作为汽车密封条的优越性已被国内行业人士认识,高分子量的 TPV 由于耐磨性好、摩擦系数小,作为汽车玻璃导槽密封条的挤出用料,更可作为汽车橡胶密封条的接角材料,水发泡海绵状 TPV 在国外已研制成功,成为今后取代海绵橡胶制作汽车密封条的新趋势;且 TPV 着色工艺简便,常作为汽车密封条外装饰层材料,目前国内数家密封条企业引进彩色 TPV 和彩色橡胶共挤包覆橡胶密封条生产线,另外橡胶密封条在集装箱、建筑等领域也有应用,目前国内 TPV 生产量少、品种少、质量差,需求主要依赖进口,2004 年密封条消耗 TPO、TPV 量约为 1.6 万 t,由于 TPV 价格昂贵,因此在某种程度上限制了在国内的使用,其中 TPV 约为 2500t 左右。假设我国密封条生产达到国外应用材料同类水平,按 2004 年密封条产量算,起码需求 TPE 约 2.5 万 t 左右,其中 TPV 应达到 7000t。

除汽车工业外,电线电缆业是 TPO 消费又一重要领域,随着我国通讯事业迅速发展,对电线电缆质量和数量提出更高要求,原有的电线电缆生产工艺逐步淘汰,目前国内电线电缆企业众多,

假设电缆采用 TPO,用挤塑工艺生产,不但生产效率提高,而且产品质量也会随之提高,同时可以简化生产工序,废旧制品及边角余料也可以回收利用,产品成本可以降低 20%~50%。在家用电器领域中 TPO 的应用市场潜力较大,国外众多洗衣机配件采用 EPDM/PP,但是在我国由于价格较高,目前只有海尔和小天鹅电器公司进行应用,预计 2006 年汽车以外的工业将消费 TPO 约 1.8 万 t 左右。

2006 年国内市场对 TPO 的总需求约为 5.4 万 t 左右,业内专家预计未来几年我国 TPO 的需求增长率将保持以 10%~15% 的高速度增长,2010 年国内 TPO 需求量将达到 8~10 万 t。

TPO 新工艺和新产品开发与生产方兴未艾,特别值得关注的技术有:

1. 动态硫化 TPO 合成。动态硫化烯烃热塑性弹性体 TPV 开发生产是 TPO 发展中的里程碑,主要是在低比例的热塑性塑料基体混入高比例橡胶,再与硫化剂一起混炼的同时使弹性体发生化学交联,形成大量橡胶微粒分散到少量塑料基体中,所以 TPV 的强度、弹性、耐热性、抗压缩永久性显著提高,热塑性、耐化学性及加工稳定性也明显改善。由于其加工方法和性能最贴近硫化橡胶,因此大量替代汽车用橡胶制品,目前全球消费量约为 10 万 t 左右。代表性产品为 AES 公司生产的系列品种 Santoprene(EPDM/PP-TPV)和 Geolast(NBR/PP-TPV),如 AES 公司开发的 TPV 新系列 B100,是第一个能直接连接 ABS、PC、ABS/PC 共混物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等塑料的 TPV,能形成牢固连接键,不需要粘接剂;目前 Satoprene 系列产品日新月异,国外著名高档轿车多选用其制备车用橡胶件。其他国外知名的 ED-PM 公司都先后推出有自己特点的 TPV 产品,如日本三井化学公司的 Milastomer 等。

2. 反应器直接制备 TPO。国外近年来反应器直接制备热塑性聚烯烃发展迅速,市场需求量快速增长,1999~2003 年需求年均增长率为 13%,预计欧美地区未来的年均需求增长率将达到 15% 左右,亚洲国家需求增长率要略低一些,由于反应器直接制备 TPO 是在聚合反应过程中得到,省去合成橡胶粉碎和共混挤出过程,采用乙

烯替代 EPDM, 故生产成本低。如 Basell 公司采用特种催化剂在聚合阶段制备软聚合物反应器直接制备 TPO, 大大降低产品成本; Exxon Mobil 公司开发新型反应器制得 TPOs(柔性聚烯烃), 结合茂金属技术, 在硬度和抗冲击性能上获得平衡。目前欧美国家已经开始使用反应器直接制备热塑性聚烯烃逐渐替代混合型热塑性聚烯烃。

3. 茂金属催化剂合成 TPO。20 世纪 90 年代茂金属催化体系用于橡胶工业化生产, 成为合成橡胶最突出的进展之一。茂金属催化乙丙橡胶与传统乙丙橡胶相比, 产品的相对分子量分布窄; 产品纯净颜色透亮、聚合结构均匀; 尤其是通过改变茂金属结构可以准确地调节乙烯、丙烯和二烯烃的组成, 在很大范围内调控聚合物的微观结构, 从而合成具有新型链结构的、不同用途的产品, 近年来国外发展迅速。自 1997 年开始工业化生产以来, 目前全球茂金属催化乙丙橡胶年产能达到 20 万 t 以上; 我国也开始茂金属乙丙橡胶研究和中试生产。茂金属催化合成的氢化丁腈橡胶价格比传统方法合成的产品要低很多; 这些茂金属合成橡胶性能特殊, 以此为基础合成 TPO 具有更好性能, 近年来国外许多新型高性能 TPO 结合茂金属技术, 如杜邦公司、DOW 化学等合作开发 TPO 复合物和合金新技术, 以茂金属聚烯烃弹性体为基础, 并在全球范围内推广新一代复配技术, 应用该技术的热塑性弹性体可以承受较高温度, 并具有较高熔体强度、良好加工性能及较好的终端产品使用性能。Exxon Mobil 公司利用茂金属催化剂和新型溶液聚合工艺生产出丙烯—乙烯专用 Vistamaxx 系列 TPO, 有可能得到从非常柔软织物和薄膜到非常高硬度 TPO 产品。

其他方面, 提高 TPO 的力学性能、热性能, 或者使之具有导电性和阻燃性等新功能的方法通常是在 TPO 中添加无机或有机填充剂。近年来填充剂达到纳米级, 粉末分散的纳米复合 TPO 材料引人注目, 因为纳米填充剂可以大幅度增加表面积和减少粒子间的距离, 可以产生许多意想不到的新功能, 对纳米复合 TPO 的主要影响因素有: 填充剂的粒径和形状、聚合物与填充剂的界面粘合强度、填充剂的分散状态等, 业内专家一致认为通过纳米复合材料和动态硫化技术相结合, 可以开发出性能更高更新的 TPO。随着近年来

人们对电子射线的认识越来越深入, 电子束辐射技术已经成为高分子材料改性的强有力技术手段, 利用电子射线生产 TPO 正变为热点, 通过电子射线、辐射线交联等硫化手段提高 TPO 性能应值得国内业界高度重视。TPO 除了在汽车、电子电气和建筑工业应用外, 在医疗领域替代热固性橡胶加工制品, 更清洁卫生, 成为未来发展趋势。

2.3 聚氨酯类弹性体 TPU

热塑性聚氨酯弹性体 TPU 具有高强度、韧性好、耐磨、耐油等优异性能。20 世纪 90 年代末期至 21 世纪初, 国内引进多条 TPU 生产线, 主要用于密封垫、密封橡胶和制鞋业等生产, 2004 年我国 TPU 生产能力约为 1.8 万 t 左右, 随着我国汽车工业的快速发展, 引进国外的多条 TPU 生产线正在建设或计划之中, 根据我国汽车工业协会公布数据显示, 2003 年我国汽车工业对 TPU 的需求 8000t 左右, 2005 年和 2010 年将需要 TPU 约为 1.05 万 t 和 1.6 万 t 左右。随着 BASF 公司、亨兹曼公司在上海漕泾工业区、烟台万华集团在宁波大榭岛开发区、拜耳公司在上海的三套世界级规模聚氨酯装置陆续建设, 将极大促进我国 TPU 产量、品种的快速发展。

国内外近年来对聚氨酯弹性体研究比较活跃, 有许多新品种值得关注, 如:

1. 采用纳米金属氧化物和无机盐作为抗静电材料制备的抗静电聚氨酯弹性体, 或者采用在聚氨酯材料中加入本征导电高分子, 经过分散复合、层积复合等方式得到共混物, 今后研究重点是解决本征导电高分子与聚氨酯弹性体的相容和成型问题。

2. 耐高温聚氨酯弹性体, 选择异氰酸酯和扩链剂等原料加以改善, 如脂肪族的 CHDI(1,4-环己烷二异氰酸酯)和 HDI(六亚甲基二异氰酸酯)比常用的芳香族 MDI 和 TDI 耐热性好, 尤其是以 CHDI 制备的聚氨酯弹性体具有较好的加工性和优异的耐高温和耐水解性能。

3. 液晶聚氨酯弹性体, 近年来液晶聚氨酯弹性体研究比较活跃, 该类弹性体材料是含有刚性棒状等形状的介晶基元及活性端基的聚合物, 主要的封端基团有马来酰亚胺基、异氰酸酯基、环氧基等基团, 液晶聚氨酯弹性体具有良好的机械、热

稳定性能,作为改性剂可以提高材料的韧性和强度。国内湘潭大学合成的含有端酚羟基及柔性 $(\text{CH}_2)_6$ 链段的液晶聚酯,再与2,4-甲苯二异氰酸酯及甲苯二异氰酸酯-乙二醇加成物进行封端反应,成功制备了液晶聚氨酯弹性体,引起国内业界的关注。

高阻尼聚氨酯弹性体,目前全球高阻尼材料品种很多,其中研究最多的就是高阻尼聚氨酯弹性体材料,美国科研人员开发的聚氨酯-聚苯乙烯-二乙烯苯同时互穿聚合物网络的高阻尼材料在高温下阻尼性能优异;在汽车、国防、军工等领域对高阻尼材料性能要求和数量需求越来越高,性能优良的高阻尼聚氨酯弹性体成为今后聚氨酯弹性体材料开发的热点和重点。

此外还有一些如生物降解弹性体、聚烯烃改性的聚氨酯弹性体、形状记忆聚氨酯弹性体等。

目前TPU领域最值得关注和加快产业化的技术进展有,上海塑料研究所成功开发的TPU挤出管材及由PET丝编织的增强复合软管,特别适合高压输气和输油管;BASF公司新推出的3种TPU具有优异的耐磨性和滑爽感,可以与ABS、PC、ABS/PC合金、PET、PA及多种其他热塑性塑料共混,产品成功应用于微机机壳、手提电话、电动工具夹头等;青岛科技大学开发的微孔聚氨酯弹性体是介于弹性体和泡沫材料之间一种新材料,适用于减震材料、制鞋、实芯轮胎等方面;美国康普顿公司最近开发的由聚醚三元醇和聚酯三元醇类物质等为原料制备的聚氨酯弹性体,耐磨性能比目前普通TPU高5~10倍,主要用于刹车片、驱动轮胎、轧辊等方面。

2.4 其它热塑性弹性体

聚酯类热塑性弹性体TPEE是以聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)为硬段,聚醚或聚酯为软段的嵌段共聚物,目前TPEE最大的特点是在低应力下,其拉伸应力比相同硬度的其他聚合物制品大,因此其制件厚度可以做得更薄,而且低温韧性、耐化学品性、耐油性优良,且具有良好的电绝缘性能,目前主要应用于安全气囊张开门、重型卡车和越野车设备部件、密封圈、软管和导管等汽车、家电、电动工具、体育用品领域。

二烯类TPE主要为天然橡胶的同分异构体,被称之为反式天然橡胶(T-NR),主要品种有T-

NR-反式聚异戊二烯橡胶(TPI)和间同1,2-聚丁二烯(TPB),TPB和TPI最大特点在于可以进行硫化,解决一般TPE不同采用硫黄、过氧化物硫化的缺点,TPB制备薄膜,具有良好的透气性、防水性和透明度,易光分解,适合食品保鲜使用。

氯乙烯类TPE,主要分为热塑性PVC(TPVC)和热塑性氯化聚乙烯(TCPE),目前国内关于聚氯乙烯(PVC)的热塑性弹性体开发报道较多,如兰化公司开发并生产出PVC/丁腈橡胶(NBR)共混料,部分替代氯丁橡胶(CR)、天然橡胶和NBR;南京工业大学开发出PVC/NBR/胶粉共混热塑性弹性体。美国杜邦公司开发出CPE与乙烯互聚物合金,具有近乎硫化CR和NBR的性能,用于制造密封条、胶布和汽车配件。我国目前是全球主要CPE生产国,因此关于TCPE的研究开发生产进展迅速。

另外TPAE、TPF、硅橡胶热塑性弹性体、丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体等也陆续开发并产业化,其中TPAE向工程化方向发展;而TPF用于高性能超低渗透性汽车燃油胶管等;硅橡胶热塑性弹性体主要用于医疗制品行业;丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体则主要在汽车零部件中应用。

3 结束语

TPE现已成为广泛替代传统橡胶和部分塑料制品的用途广泛和极具发展前景的新型材料,尤其随着我国汽车工业快速发展,需要大量进口TPE满足国内市场需求,因此今后国内要加大TPE开发与产业化,紧跟国际发展潮流。未来我国TPE应重点关注以下几点:开发茂金属催化剂合成的新型TPE;加快动态硫化技术和纳米复合材料技术产业化和推广应用;从再利用、轻量化和高性能的角度考虑,未来TPE的最大市场是汽车材料,因此要推进汽车工业需要的TPE国产化进程;加大TPE改性和与其他树脂并用技术开发,提升TPE材料性能;研究新型TPE配方,加工助剂使用、加工设备和加工工艺。

▲现有少量“第五期全国轮胎结构设计技术提高班讲义”,定价:200元。有需要者,请与全国橡胶工业信息总站联系。联系人:杨静,电话:010-51338150,传真:010-68164371