

苯乙烯类热塑性弹性体的发展现状和 market 分析 (二)

钱伯章, 朱建芳

(上海擎督金秋石化科技传播工作室, 上海 200001)

(续上期)

2.2.2 消费结构

目前我国 SBS 产品主要用于制鞋、沥青改性、聚合物改性以及胶粘剂等方面。2003 年消费构成中制鞋业约占 68.8%, 沥青改性剂约占 14.5%, 胶粘剂约占 10.9%, 聚合物改性约占 2.9%, 其他约占 2.9%。2005 年, 制鞋方面的消费量约占总消费量的 45.45%, 沥青改性剂约占 23.76%, 胶粘剂约占 12.4%, 聚合物改性约占 10.33%, 其他方面约占 8.06%。

1. 制鞋。制鞋业是我国 SBS 最主要的消费领域之一。目前我国 SBS 鞋用粒料在沿海地区已经成为鞋底材料的主导产品, 出口鞋也指定采用 SBS 底料进行生产。随着世界制鞋工业的重心将由欧洲和北美等地向亚洲和其他发展中国家和地区转移, 中国将成为世界上最大的鞋类产品生产国和消费国。在今后相当长的一段时间内, 鞋料市场仍将是我国 SBS 最主要的消费市场。到 2010 年, 制鞋业对 SBS 的需求量将达到约 25 万 t。

2 沥青改性。由于 SBS 与沥青有着良好的相容性, 经 SBS 改性的沥青在温度、拉伸性能、弹性、内聚附着性能、混合料的稳定性、抗老化性等方面均有明显的改进和提高, 因而被广泛应用于改性沥青防水卷材和道路沥青改性方面。

SBS 改性沥青防水卷材可以广泛应用于各种建筑结构的墙体、厕所浴间、地下室、冷库以及桥梁等, 也可用于地下管道和防腐及防潮内包装材料。目前我国有很多改性沥青防水卷材生产厂家, 其中引进投产的改性沥青防水卷材生产线共有约 20 条, 国内自行开发的生产线有 50 多条, 年总生产能力约为 1.8 亿 m²。我国 SBS 改性沥青防水卷材的强度得到改善, 软化点升高, 低温性能和弹性恢复性能也有明显增加。今后建筑行业对

高质量防水卷材的需求量仍将大幅增长。2005 年, 我国改性防水卷材对 SBS 的需求量达到约 7 万 t, SBS 在道路沥青改性方面的需求量达到 2 万 t, SBS 在沥青改性方面的总需求量为约 9 万 t。预计 2010 年对 SBS 的需求量将达到约 15 万 t。

3 聚合物改性。SBS 是较好的聚合物改性剂, 可分别与 PP、PE、PS 以及 ABS 等树脂共混, 以改善制品的抗冲击性能和屈挠性能, 广泛应用于电气元件、汽车方向盘、保险杠以及密封件等方面。随着我国汽车工业和家电产业的发展以及消费者对商品的舒适性、安全性、耐用性等性能要求的逐步提高, 我国 SBS 在聚合物改性行业方面的用量将得到快速发展。2005 年我国 SBS 在聚合物改性方面的消费量达到约 4 万 t, 预计 2010 年需求量将达到约 10 万 t。

4. 粘合剂及其他方面的应用。SBS 胶粘剂由于其分子结构的独特性, 具有其它胶粘剂无可比拟的优点。具有良好的充油性能, 还与很多树脂、橡胶以及各种添加剂有极好的相容性, 特别适宜于难粘接的聚烯烃塑料如 PE、PP 发泡 PS 等。采用化学接枝改性和原子转移自由基聚合方法获得的极性、非极性接枝、嵌段共聚物配制的胶粘剂粘性更佳, 用途广泛, 可专门用于 PVC 塑料材料等的粘接, 特别适用于皮革、鞋类、帆布、各种塑料、橡胶、陶瓷、木材、水泥制品、金属、纸品及其他非金属材料的粘接, 市场前景广阔。2005 年我国 SBS 在粘合剂方面的消费量达到约 6 万 t, 预计 2010 年的需求量将达到约 10 万 t。

在其他方面, SBS 主要用于亮油、医疗器件、家用电器、管带以及电线电缆等方面, 2005 年我国其他方面对 SBS 的需求量为 5 万 t, 预计 2010 年需求量将达到约 6 万 t。

综上所述, 2005年我国对 SBS的总需求量达到约 46万 t,预计到 2010年总需求量将达到约 66万 t。表 4列出我国 SBS在各领域的消费现状与预测。

表 4 我国 SBS的消费情况与预测 万 t

	2000年	2001年	2003年	2005年	2010年
鞋用料	19.0	20.0	21.0	22.0	25.0
沥青改性	4.0	5.5	8.0	9.0	15.0
粘合剂	3.0	4.0	5.0	6.0	10.0
聚合物改性	0.8	1.5	2.5	4.0	10.0
其他	0.8	1.3	2.9	5.0	6.0
合计	27.6	32.3	39.4	46.0	66.0

2.3 新一代产品——SEBS(加氢 SBS)

相对于“第一代橡胶”——天然橡胶、“第二代橡胶”——普通合成橡胶、“第三代橡胶”——SBS来说, SEBS(加氢 SBS)在业界有着“第四代橡胶”的美誉。SEBS是一种多用途的热塑性弹性体橡胶,除具有一般 SBS产品的诸多优良性能外,还具有优异的耐老化性、绝缘性能、可塑性、高弹性等。它在 150℃的高温或 -60℃的低温情况下,性能不会发生任何改变。SEBS广泛应用于高聚物改性、胶粘剂和密封材料、润滑油增粘剂、高档电缆电线的填充料和护套料、沥青改性等领域,可制作各种软接触材料如手柄、文具、玩具、运动器材的把手以及汽车密封条等,其边角料可重复使用。SEBS的科技含量极高,市场需求量在逐渐增加。

2.3.1 国外开发和应用情况

壳牌是最早研发 SEBS的企业。1972年,壳牌通过对 SBS进行选择性的加氢研究,开发出 SEBS新产品,1974年投入工业化生产,1984年扩能。此外,意大利埃尼化学公司、西班牙 Dynasol、日本旭化成公司、日本合成橡胶公司、日本可乐丽公司、日本弹性体公司等,也建成了 SEBS或类似产品生产装置。

美国 Kraton 聚合物公司(原壳牌 TPS业务)是目前 SEBS工业化生产规模最大的企业。公司推出的新型的苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS)弹性体产品 Kraton A 具有较好的流动性、较低的翘曲性以及与其他热塑性塑料较强的粘合性,可用作软质 PVC、TPU 以及硅弹性体的替代产品。Kraton A 聚合物利用一种新的化学原理,在不损失弹性体关键性质的前提下,将控制分布的苯乙烯与乙烯-丁二烯中间嵌段掺合。与常

规的 SEBS相比,刚性提高,加工性能得以改进,收缩时各向同性程度更高(纵向、横向)。在与多种工程热塑性塑料重叠注塑时,具有更强的粘合性。两种牌号 RB936(含苯乙烯 39%)和 RB935(含苯乙烯 58%)可用于混料、模塑和挤出。RB936的邵氏 A型硬度为 65度,混料后其流动性和透明度将被改善到与同等硬度 PVC相同的程度。RB935的邵氏 A型硬度为 85度,分子量较高,耐热性能优异。据报道, Kraton A 的初始刚性和韧性要高于诸如 Kraton G 这样的常规 SEBS。另外,新型 SEBS比 Kraton G 的流动性更好,这是因为在粘度固定而模塑残余应力减少的情况下,其剪切力较低,而上述两种情况都可使配料的范围变宽。在实际情况下, Kraton A 的充模和再利用性能很优异,适用于复杂部件。较低的模塑残余应力使 Kraton A 在收缩情况下,比常规 SEBS更均匀和平衡。各向同性收缩率与纵向和横向的拉伸强度之比相关。RB935的各向同性收缩率与 Kraton G 之比接近 1:2.5。Kraton A 的各向同性特性,使其适用于大型、扁平部件等翘曲性较大的用途中。Kraton A 比等当量 Kraton G 有更高的极性,因此当与其他基料(尤其是与 PS、HIPS、PP/PS合金等苯乙烯系树脂)重叠注塑时,具有较高的粘合力。Kraton A 的目标之一就是替代可用于玩具、包装、医用部件、赛车轮胎和建筑材料的软质 PVC。只需将 Kraton A 置于现有的 PVC模塑和混料设备即可。Kraton A 的硬度可与许多 PVC混料媲美。与 PVC相比,SEBS较高的成本使其重点应用于与人体健康十分密切的领域,如医用部件和软质玩具。新型 SEBS还有可能取代液体硅橡胶,用于婴儿奶嘴、键盘衬垫和医用导管,或与 TPU竞争,应用于增容剂和软质部件的重叠注塑。

据资料显示,美国汽车行业每年要消耗世界 40%的 SEBS。用 SEBS制作的汽车隔音板、仪表盘、方向盘护套、水管等,柔曲性好、耐老化并且适宜精加工,还有轻巧、安全可靠、性能优良等特点。SEBS制品具有表面光泽好、抗刮花、透明等特性,因此 SEBS在玩具领域的应用也十分广泛,包括奶嘴、婴儿磨牙器、弹性球、软体爬行动物、玩具车、弹性车胎、高透明玩具等,产品符合环保要求。在密封材料应用上,SEBS可用于汽车门窗、住宅窗

户、集装箱、冰箱用密封条, 电器、容器的垫圈、垫片等。美国食品医药管理局认为 SEBS材料无毒, 不会对人体组织产生过敏、变异及排斥反应, 并且气密性好、耐温、耐老化, 能使用高温蒸煮和紫外线直接消毒。在美国, SEBS产品作为医疗器械的基础材料, 主要是生产外科手术套、手术衣、输液管、止血带、血液分离器、胶塞等。SEBS还是最常用的塑料改性剂之一, 用 SEBS与其他高分子材料共混改性的制品具有较强的抗冲击性能。可用 SEBS改性的塑料品种有 PR PS PA PRQ PC等。

目前世界 SEBS年生产能力为 15万 t左右。据英国 AM咨询公司预测, 至 2008年, SEBS将逐步取代 SBS预计欧洲各国对 SEBS的需求每年将以 6.5%的速度增长。今后我国对 SEBS的需求增速会更大。

2.3.2 国内 SEBS开发情况

SEBS弹性体使用性能优异、应用领域广, 但是 SEBS的工业化生产多年来一直被国外垄断, 国内用户要长期花高价大量进口 SEBS。

我国巴陵石化公司对 SEBS的研究始于二十世纪 90年代。1997年, 完成小试工艺研究; 2002年进行中试研究, 同年 8月建成国内第一套具有自主知识产权的年产能 300 t的中试装置, 成功生产出 4个牌号的 SEBS产品 200多 t, 成为国内首家生产 SEBS的企业。2003年底, 年产 2万 t

SEBS成套生产技术开发及工业应用项目列入国家“863”计划, 并被列为中国石化“十条龙”重点科技攻关项目。2005年 4月, 巴陵石化推出年产 2万 t SEBS成套技术软件包。工艺包采用了多项自主开发技术, 属国内首创。并于 2006年 3月建成国内首套年产 1万 t SEBS的工业化生产装置, 可生产线型及星型两个系列 6个牌号的 SEBS产品, 填补了国内 SEBS生产的空白。巴陵石化公司启动的二期建设将使 SEBS生产装置年产能从 1万 t扩大到 2万 t。

另外, 由巴陵石化公司承担的中国石化集团公司极性化和水乳性 SBS新品种开发项目也通过中石化鉴定。极性化 SBS是采用阴离子聚合体系, 在聚合过程中活性 SBS没有终止时加入极性单体共聚而制备的一种新型热塑性弹性体。与 SBS相比, 由于分子中引入了一小段极性链段, 从而提高了 SBS与极性材料的相容性和粘附力, 在

胶粘剂、聚合物改性和改性沥青等方面具有良好的应用前景。将极性 SBS进一步改性, 增加其极性链段在水中的溶解性, 改善 SBS在水中的分散性, 从而制得可水乳化的 SBS。这种 SBS作为胶粘剂不仅有较好的粘接性能, 而且可以大大减少有机溶剂的使用量, 具有良好的经济性和环保意义; 同时水乳化的 SBS还可用来改性乳化沥青, 提高乳化沥青的综合性能。

3 SIS产业现状

苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS) 是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 的姊妹产品, 都是苯乙烯类热塑性弹性体中的重要品种。SIS是美国菲利普斯石油公司和壳牌化学公司分别于二十世纪 60年代同步开发并实现工业化生产的新一代热塑性弹性体。它具有优异的波纹密封性和高温保持力, 其独特的微观分相结构决定了其用作粘合剂时具有优越性, 配制成的压敏胶和热熔胶广泛应用于医疗、电绝缘、包装、保护掩蔽、标志、粘接固定等领域, 特别是其生产热熔压敏胶 (HMPSA), 具有不含溶剂、无公害、能耗小、设备简单、粘接范围广的特点, 深受用户欢迎, 近年来发展速度很快。

SIS生产工艺与 SBS基本相同, 因此世界上许多 SBS装置同时具备生产 SIS的能力。但从生产过程讲, 生产 SIS难度高于 SBS因而并非所有 SBS装置都可同时生产 SIS, 其品种牌号明显少于 SBS。

3.1 全球 SIS产业现状

目前世界上生产 SIS的厂家有 33家, 其中有 13家能同时生产 SIS。其中, 美洲有 5家, 欧洲有 3家, 日本有 3家, 我国的中石化巴陵石化公司也批量生产 SIS。中国台湾合成橡胶公司生产少量 SIS。SIS的生产随着市场及异戊二烯单体供应等情况变化。

1998年世界 SIS的年生产能力约 16万 t, 产量约为 11.6万 t, 其中美洲约占 60%~70%, 日本和欧洲各占 15%和 20%。2005年世界 SIS生产能力约为 42万 t, 产量约为 35万 t, 占苯乙烯类热塑性弹性体总产量的 17%左右, 其中美国为 19万 t, 欧洲 8万 t, 日本 6万 t, 品牌有 10多个, 品种约 40种。

热熔胶具有无污染、固化迅速、粘接面广、适于连续化生产,便于贮存和运输的特点,它和热熔压敏胶的发展前景广阔,世界苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)在胶粘剂领域的应用一直呈缓慢上升之势,进入二十一世纪后,应用呈进一步加快趋势。美国用于胶粘剂的TPS占TPS总量的25%~26%,其中80%~90%的SIS用于胶粘剂,2002年美国SIS产量为8.5万t,2005年产量达到10.3万t,预计2010年产量将达到13.4万t。日本所产SIS大部分用于胶粘剂,在1997年就达90%以上。

3.2 国内SIS发展现状

国内SIS的研究与开发起步较晚,原因在于国内C₅馏分分离工作起步迟,聚合级异戊二烯单体匮乏。上海金山石化公司年产2.5万t C₅的分离装置投产成功后,为用异戊二烯生产SIS提供了部分原料来源。燕山石化、巴陵石化、吉化等单位相继开展了SIS的研究与开发。燕化研究院开发了三个牌号的SIS产品,技术于1996年通过中石化鉴定。吉化也开发了两种牌号的SIS JHY-201和301,但均没有达到工业化生产。巴陵石化公司1994年开始研究生产SIS,1996年成功实现工业试生产。

经过多年研发,巴陵石化在提高SIS质量和新品开发方面不断取得新的进展。该公司根据市场需求先后开发出SIS1105、1106、1188、1200、1204、1209、1225、4104等新牌号,质量稳步提高,完全可替代进口产品。同时,该公司积极开展SIS的应用研究,引导消费,使SIS应用得到迅速发展。

据对国内粘合剂骨干企业调查,估计目前粘合剂行业SBS、SIS年消耗量在5万t左右,约占TPS总消费量的11%。其中SIS主要用于热熔

胶,特别是热熔压敏胶的生产中,如标签、胶带、一次性卫生制品等。近几年中国大陆热熔胶市场一直保持快速增长,2005年中国大陆热熔胶销量达14万t,其中热熔压敏胶达6万t,占47%,带动了SIS消费量迅速增长。

2005年国内SIS消费量达到2.6万左右。由于国内产量有限,SIS进口量增长较快,2005年进口约1.4万t,绝大部分从美、日等国进口。供货生产商有壳牌公司、Dexco公司、日本JSR公司、瑞翁公司、意大利埃尼化学公司等。

针对国内对SIS的需求,巴陵石化公司将在近两年内建成年产3万t SEBS/SIS装置,使SIS年生产能力达到1万以上。

3.3 SIS发展建议

我国SIS研究和生产已有近10年的历史,产品质量不断提高,一定程度上满足了国内需求,但与发达国家相比,在各方面仍存在较大差距。

对此,一是应大力开发利用C₅资源,保证异戊二烯的供应。由于国内乙烯装置中C₅馏分综合利用率低,导致异戊二烯供应存在较大不足。目前我国乙烯装置C₅馏分综合利用率不到20%,大部分裂解C₅馏分被用作燃料,目前上海石化公司利用较好,年处理量为5.2万t的C₅馏分工业试验装置可提供异戊二烯、间戊二烯和双环戊二烯产品,其中,异戊二烯年产量为0.9万t。

二是应加快SIS的升级产品开发。为不断提高产品的性能,提升企业竞争力,国外企业积极开发SIS升级产品,尤其是日本可乐丽公司,自上世纪80年代开始不断开发出了SEPR、SEPS、SEEPS等产品,产品性能好,利润高。而国内只有少量SIS工业化产品,因此国内企业必须加快SIS升级产品的研究和开发。(完)

帝坦国际将展出新款农用轮胎

帝坦国际股份有限公司日前宣布,该公司将在固特异轮胎橡胶有限公司为经销商所召开的年会上发布3款最新固特异品牌的农用轮胎。

新系列的农用轮胎包括:一系列能提供高浮力的大型子午线轮胎,分别以Super Terra Grip、Super Terra Grip XT以及Tundra Grip来命名。一

款旨在适应高负荷工作条件而研发的、规格为380/90R46的轮胎,能适应3种不同负荷范围,且已超越某些日本原装轮胎公司所生产的轮胎。HD2000 II型轮胎是一款深花纹的传统中型挖掘机轮胎,其胎侧厚实,并带有大型轮辋保护装置。

帝坦国际股份有限公司在2006年买下固特异的农用轮胎公司,并获得了该品牌农用轮胎的使用权。

苏博