

行业发展 SPECIAL REPORT

我国合成橡胶工业现状及发展前景(二)

崔小明

(中国石化北京燕山石油化工公司研究院,北京 102500)

(续上期)

2 我国合成橡胶工业的发展前景

2.1 需求量将继续增长

我国合成橡胶主要消费领域在轮胎和制鞋工业,两者的消费量占总消费量的65%。2007年我国共生产轮胎外胎约5.6亿条(含摩托车轮胎产量),同比增长约23%,其中子午线轮胎产量约为2.5亿条,同比增长约33%。轮胎工业的快速发展,将加快轮胎用SBR、BR和IIR等需求量的增长。2007年胶鞋产量达到1.95亿双,同比增长18%。胶鞋产量的增长将拉动主要用于制鞋业的SBS和SBR等的需求。其他橡胶制品如密封条、胶管、胶带、输送带等的增长也将带动乙丙橡胶、NBR和CR等的消费增长。另外一些特种合成橡胶如丙烯酸酯橡胶等也因为橡胶制品高性能化和专用化进程加快而得到发展。

预计到2010年我国对合成橡胶的总需求量将达到415万~455万t,其中七大基本合成橡胶的需求量为320万~355万t,实际需求将受原油价格、天然橡胶国际市场供应和国内经济发展等多方面因素影响。2010年我国合成橡胶主要品种的需求预测情况见表7。

表7 2010年我国合成橡胶主要品种的需求预测 万t

胶种	2005年	2006年	2007年	2010年(预测)
SBR	65.32	78.04	94.06	105.0~110.0
BR	47.44	57.63	68.58	85.0~90.0
乙丙橡胶	8.72	9.63	12.08	15.0~20.0
NBR	11.29	11.47	13.63	17.0~20.0
CR	6.70	7.10	6.49	8.0~10.0
IIR	15.46	20.65	21.40	30.0~35.0
SBS	48.41	51.22	51.15	60.0~65.0
其他	59.66	71.11	87.82	95.0~105.0
合计	263.00	306.85	355.21	415.0~455.0

2.2 产能将快速增长

随着新一轮乙烯装置建设项目的启动,我国已有一批合成橡胶装置的扩能和新建项目正在建设或规划中。SBR、BR和SBS的装置能力将有大为提高,SSBR、专供抗冲聚苯乙烯改性用BR、SEBS、Nd-BR及XIIR等一大批新胶种将面市。

从2006年开始,国内每年都有合成橡胶装置新建或扩建装置建成投产。2006年,上海高桥石油化工公司年产10万t SSBR和LCBR联合生产装置(其中LCBR年生产能力为5.8万t)、巴陵石化公司年产2万t SEBS装置建成投产。2007年,南京扬子石化金浦橡胶有限公司年产10万t ESBP生产装置建成投产。2008年,兰州石油化工公司年产10万t SBR、普利司通(惠州)与日本合成橡胶公司合作应用JSR技术的年产5万t SBR、台湾李长荣公司在广东惠州年产10万t SBS、吉林石油化工公司年产5万t 乙丙橡胶等生产装置将建成投产。在建或规划中的合成橡胶项目还有:北京燕山石油化工公司年产3万t XIIR和巴陵石油化工公司、茂名石油化工公司SBS的扩建,山西化工集团(合资)年产3万t CR装置等。台橡公司计划在江苏南通投资兴建一套年产5万t SBS生产装置,大庆石油化工公司、新疆独山子石油化工公司也将分别建设年产8万t SBS生产装置,中国化工集团公司所属蓝星集团公司计划建设一套年产5万t SBS的生产装置,独山子石化公司拟于2009年建设一套年产10万t SSBR的生产装置,茂名石油化工公司将新建一套年产5万t SBR的生产装置,中国石油抚顺石油化工公司计划新建一套年产10万t ESBP的生产装置,齐鲁石油化工公司拟将现有年生产能力扩

建到 23 万~25 万 t, 中国石油天然气集团公司计划在四川乙烯工程中建设年产 15 万 t BR 生产装置。上述在建及规划装置的总生产能力达 100 万 t 以上, 全国七大合成橡胶的生产能力将从 2007 年的 165 万 t 增长到 2010 年的 230 万~260 万 t, 其中轮胎级胶种的生产能力将从 2007 年的 127 万 t 增长到 2010 年的 197 万~206 万 t, 这将极大地提升国内合成橡胶的供应能力, 但是 IIR 消费仍以进口产品为主。非轮胎级胶种的生产能力将从 2007 年的 12.8 万 t 上升到 2010 年的 21 万 t, CR 的出口能力将提升, 但 NBR 和乙丙橡胶消费可能仍旧维持以进口产品为主的局面。

2.3 新产品、新工艺技术不断发展

环境友好的“绿色”环保产品以及高性能化、功能化的合成橡胶品种将是今后合成橡胶总的发展趋势。

2.3.1 通用合成橡胶产品的高性能化和功能化

ESBR 仍占 SBR 的主导地位, 其发展方向是增加非污染型充油产品牌号, SBR 炭黑母炼胶品种以及高苯乙烯含量产品牌号, 制造浅色、透明制品的低门尼粘度产品, 用于轮胎胎面的充油产品以及预交联、粒状、液体、粉末、羧基、防滑 ESBR 等品种。

SSBR 将逐渐成为发展的重点。充油 SSBR 以及中高乙烯基 SSBR 产品, 改善 SSBR 弹性和生热性的分子链末端改性技术, 能降低滚动阻力的 SSBR 加氢技术, 能减少分子链自由末端、降低滚动阻力的锡锂引发剂制备技术以及 SIBR 的制备技术将成为未来开发的重点。

BR 将继续保持第二大胶种的地位, 但 Ni-BR 在轮胎消费中所占的比例会有所下降。在品种上更注重充油、氯化、环氧化、羧基化等改性 BR 的开发。Nd-BR、LCBR 以及中高乙烯基 BR 将在轮胎工业中引起更多关注。Li-BR 的重点是发展用于高抗冲聚苯乙烯改性的 LCBP、滚动阻力和抗湿滑性均衡的 MVBR 和 HVBR 以及适用于全天候轮胎胎面胶的分子链端基改性 BR。

IIR 重点是发展提高气密性和相容性的 XIIR, 并形成系列化产品, 如提高硫化胶物理性能和耐候性的高粘度 IIR, 改善加工性能的星型 IIR。

苯乙烯类热塑性弹性体生产技术总的发展趋

势是品种的多样化、牌号的精细化和专用化。用于沥青改性、建筑材料、粘合剂和塑料改性的专用产品将成为今后发展的重点, 高档产品如 SEBS、SEPS 以及 SIS 等氢化和功能化产品的市场需求和应用领域将进一步增大。

乙丙橡胶传统的溶液聚合工艺将面临贵金属催化剂与气相聚合等新工艺技术的挑战。用于润滑油改性剂的低粘度系列产品, 通过离子化、接枝、卤化、环氧化和官能团化等化学改性制备的特殊产品, 采用 1, 7-辛二烯作第三单体制备具有高无规度并有良好加工性能的中低门尼粘度新产品将成为今后开发的热点。

NBR 将继续向高性能化发展。具有代表性的产品是高饱和度氢化 NBR (HNBR)、耐油性和耐寒性得到更好平衡的窄相对分子质量分布 NBR、低含量非橡胶组分的 NBR、液体端羟基 NBR 及羧基粉末 NBR。

2.3.2 合成工艺的节能化和环境友好化

合成橡胶工艺改进的方向一是能量的综合利用, 二是提高生产装置的处理能力, 简化生产过程。在能量的综合利用方面, 对于 BR, SSBR 和 SBS 等采用溶液聚合工艺, 其有机溶剂与聚合物分离的工艺有水蒸气汽提和直接干燥两种。在水蒸气汽提工艺中, 100 ℃ 左右的低温汽提气热能可以利用吸收式热泵技术加以回收。对于在聚合过程中引发剂用量小或残留催化剂对聚合物性能影响不大的品种可采用直接干燥工艺将聚合物直接浓缩和干燥。这种工艺取消了能耗较大的汽提脱溶剂工序, 使后处理过程大为简化, 投资大幅度降低。

在新工艺方面, IIR 开发的重点是提高生产能力的淤浆稳定技术。BR 开发的重点是开发节能型乙腈萃取蒸馏技术、C₆ 窄馏分溶剂技术。SSBR 和 LCBP 等锂系高聚物开发的重点是发展连续聚合工艺, 重点进行反应器形式、凝胶抑制技术的开发。在环保方面, 人们将更加重视合成橡胶生产工艺中有关化学物质对健康和环境的影响。

在合成橡胶生产及加工应用中使用非芳烃油代替芳烃油作为填充剂将引起关注。ESBR 的高效低毒新型助剂技术, 能降低废水化学需氧量、生化需氧量和悬浮物含量的无盐凝聚工艺, NBR 的

废水生物降解乳化剂技术以及可大幅度降低水消耗量和污水排放量的有机复合水溶性钙盐凝聚剂制备技术等都将得到大力发展。

此外,合成橡胶的改性技术亦是新品种开发的重要手段。改性技术最突出的方向是化学改性技术(如卤化、环氧化、羧基化、羰基化、环化和氢化等)、共混改性技术、动态硫化技术、增容技术、互穿网络技术以及其他改性技术等。在链端改性方面,主要发展方向是有机锡氯化物偶联改性、氮气取代胺类有机物链末端改性及有机酯类化合物的偶联改性,以此改善橡胶的共混性和加工性能。

2.3.3 生产装置的多功能化和高产能化

合成橡胶生产装置实现多功能化和高产能化已经成为国外各大公司的发展战略和投资重点,即在同一套生产装置上,根据市场需求变化生产出不同类型的合成橡胶产品,如在同一溶液聚合装置上,可以生产 SSBR, LCBR, HVBR, MVBR, SIBR, IR 和 SBS 系列产品等,装置灵活性大。根据不完全统计,目前全球多功能化合成橡胶装置已经有 60 多套,如朗盛公司已经实现了 Nd-BR 、SSBR 和其他锂系合成橡胶在同一套装置上的生产。

2.3.4 新生产技术将逐步得到推广应用

1. 茂金属催化剂在弹性体中将获得广泛应用。在聚合物领域,茂金属催化剂的开发与应用成为继齐格勒-纳塔催化剂之后的开创性进展,已成为各大型石油化工公司竞相开发的热点。目前国外开发出的茂金属热塑性乙烯-环辛烯共聚物弹性体、茂金属催化乙丙橡胶、茂金属催化 BR、茂金属催化 IIR、茂金属催化 SEBS 和 SIS 都已陆续工业化生产,成为倍受瞩目的合成橡胶新品种。现在采用茂金属催化剂,通过溶液、淤浆和气相聚合法制备一系列性能优异的合成橡胶新品种已成为合成橡胶工业重要的技术发展方向。

2. 分子设计工程技术将得到广泛应用。分子设计工程技术是根据使用性能的要求,对聚合物分子链、组成、微观结构进行设计,对网络结构、超分子结构和界面性质进行调控的技术。该技术越来越广泛地应用于合成橡胶工业,如 SSBR 的集成橡胶概念,EPDM 限定几何构型的分子结构设计,使这些合成橡胶性能更加优异,生产技术迈上了新的台阶。

3. 活性聚合技术将得到发展。以活性阴离子聚合、活性阳离子聚合和活性自由基聚合为主的活性聚合技术可以对弹性体的合成结构和组成加以控制。如有机锂引发的阴离子聚合技术(主要用于生产 SSBR)已经向端基改性的方向发展,在合成过程中直接将官能团引入链末端对其进行改性,可以避免以往先聚合后化学改性带来的种种麻烦,成为链末端化学改性技术科研方向的重要转变。目前研究方向主要集中在锡官能化锂引发剂和二苯基系官能化锂引发剂的研究与应用。聚异丁烯类热塑性弹性体的发展使活性阳离子聚合技术得到了突破性的进展,并将有工业化产品面世。而各类聚合物的接枝改性技术的飞速发展则是自由基聚合技术进步的结果。

4. 弹性体改性将是技术开发的热点之一。弹性体改性技术最突出的进展是弹性体化学改性(如氢化、卤化和环氧化等)、共混改性、动态硫化等。今后弹性体改性的发展趋势主要是综合使用各种改性技术,使改性产品向系列化和高性能化的方向发展,改性工艺的发展方向则是高效、节能和低成本。

5. 气相聚合技术将成为今后的主要发展方向。气相聚合技术的优点,一是不使用聚合溶剂,有利于环境保护;二是投资和生产成本低;三是可合成塑性、挠性和弹性聚合物,因而气相聚合技术被认为是迄今为止最为高效、低耗、经济和清洁的聚合物生产技术,这些优点使弹性体气相聚合技术已经成为国外大型石油化工公司竞相开发的热点。如联合碳化公司成功开发出乙丙橡胶气相聚合生产技术,可生产出以亚乙基降冰片烯、双环戊二烯和 1,4-己二烯为第三单体的 EPDM,由于不采用溶剂,气相聚合只需要聚合、气-固分离和包装三道工序,无废水、废液和废渣排放,废气排放量很少。气相法乙丙橡胶的工业化生产将对溶液法合成橡胶生产技术的改进产生深远的影响。

2.4 未来市场竞争将更加激烈

国外主要合成橡胶生产商纷纷看好和重视我国市场的开发与争夺,加大对我国市场的拓展力度。我国周边的俄罗斯、韩国、日本等国和我国台湾地区的合成橡胶产能大多过剩,其必然会加速向需求量巨大的我国大陆市场的渗入,这将导致

我国市场竞争激烈。我国产品的品质和产量能否适应市场需求,是否具有与国外产品的竞争能力,是进一步扩展能力、占领市场的重大考验。随着我国市场的进一步开放,国外厂商获得在我国销售产品的分销权,直接在我国设立贸易机构和分销系统,会进一步降低进口产品的流通费用,从而降低进口产品的价格。从近年来我国对进口合成橡胶不断提出反倾销诉讼,也可以看出一些端倪。另外,外商还可以依靠其较高的管理水平,成熟的市场营销手段来经营其产品,因而未来外商与国内厂家全方位的市场竞争将更加激烈。

3 我国合成橡胶工业的分析及发展建议

3.1 有利条件

1. 有一定的核心技术作支撑。已经建立起七大基本胶种较完整的产品体系,其中已具有较强核心技术支撑的SSBR、SBS和BR等国内产品市场占有率较高,并可根据国内市场容量的发展,及时扩充能力,有利于进一步扩大市场占有率。乙丙橡胶、NBR和IIR等引进技术装置的产品顺利进入市场,并在装置能力和产品牌号等方面有一定的发展,为今后进一步扩大能力奠定了一定的市场和技术基础。

2. 有巨大的市场需求。世界橡胶工业的投资重心转向发展中国家特别是中国,我国正在成为世界轮胎和橡胶制品的加工制造基地,对橡胶等原材料的需求和消费快速增长。橡胶市场需求空间大,橡胶产品与目标市场距离近,用户采购国产合成橡胶较进口产品有明显的优势,有利于国产产品进入市场。

3. 天然橡胶资源不足为合成橡胶发展提供机会。国内天然橡胶长期供不应求,进口量从2000年的85万t上升到2007年的160万t,对国际天然橡胶市场的依赖程度日趋增强。解决这一矛盾的重要途径之一是增加适用的合成橡胶可供资源,提高合成橡胶的使用比例,因此,一些可部分或全部替代天然橡胶的合成橡胶将会有更大的发展空间。

4. 丁二烯等原料供应充足。生产合成橡胶的主要原料是丁二烯和苯乙烯,以及一定数量的异丁烯、丙烯腈、乙烯、丙烯、异戊二烯和氯丁二烯。

随着国内一批新建和扩建乙烯装置陆续建成投产,原料丁二烯供应状况已有较大改观,我国乙烯工业的持续高速发展将为合成橡胶工业提供充足的丁二烯资源。2007年我国苯乙烯的生产能力已经超过320万t,2010年总生产能力将达到600万t,而同期需求量约为580万t,供需矛盾将基本得到解决。另外,乙烯装置副产物中可供制造合成橡胶的异戊二烯和异丁烯等资源长期作为低价燃料利用的状况会逐渐改变。2010年我国乙烯装置联产的C₅馏分中的异戊二烯资源量达30万t以上,综合利用C₅资源及发展异戊橡胶受到业内的关注。丙烯腈、氯丁二烯等的供需状况也将得到极大的改善。

3.2 存在问题

1. 产品产量仍不能满足国内需求。近几年,虽然我国合成橡胶的产能和产量在不断增大,但在某些品种上仍不能满足国内消费市场增长需求,国内产品的总体市场占有率只有60%左右,其余约40%仍需依靠进口。另外,国内产品的质量、市场服务以及成本价格与进口产品相比是否具有竞争力,都会影响国内合成橡胶在市场上的占有率。

2. 传统技术仍占主导地位,部分品种缺乏核心技术。从国内生产技术现状来看,SBR、BR、NBR和EPDM等合成橡胶生产仍以传统生产工艺占主导地位,对茂金属EPDM(m-EPDM)、稀土BR以及热塑性弹性体等新型高性能合成橡胶技术的应用则过于谨慎。部分合成橡胶品种尚未确立自主核心技术,扩大生产能力和拓展市场仍受引进技术和设备高资金投入的制约,这将加剧扩能投资的不确定性和风险。

3. 产品牌号少,结构有待于进一步调整、优化。目前,我国SBR产品只有1500,1502,1712和1778等几个主要牌号,与国外拥有几十个牌号相比差距较大;BR产品以镍系产品为主,仅有BR9000一个系列,而国外有钴系、钛系、锂系、镍系四大系列,上百种牌号;EPDM产品只有9个中低门尼粘度牌号,缺少高门尼粘度牌号产品,而国外有近百个牌号;NBR虽然牌号较多,但实际生产牌号不超过5种,而且都是通用品种,而国外牌号却高达300余种。另外,一些附加值高的专

用胶种还未生产或者产量很小,与用户需求发展相比,国内供给能力发展严重滞后。IIR、乙丙橡胶和 NBR 等产品的国内市场占有率还不到 1/3,制造子午线轮胎必需的 XIIR 以及用于高抗冲聚苯乙烯的专用 BR 等还没有生产或产量很小。用于高档轮胎及高档胶鞋的 SSBR 主要依赖进口, SBS 系列产品中高附加值的 SIS 和 SEBS 产量也不能满足国内实际生产的需求,亟待进一步发展。

4. 生产研发、营销机制不适应下游产业结构和产品结构变化以及市场发展的要求,与下游市场联系不够密切,一些新品种和新牌号产品的研究开发、市场推广和工业化生产进展缓慢,科研成果转化为工业化产品的周期过长。如国产合成橡胶传统应用产品载重斜交轮胎正加速向全钢载重子午线轮胎过渡,这将造成载重轮胎胎面胶由大量采用 BR 和 SBR 向大量采用天然橡胶的转变,这势必进一步加剧国内天然橡胶的供需矛盾。何种合成橡胶可用于全钢载重子午线轮胎胎面胶及国产合成橡胶怎样才能继续占有这部分市场,都是橡胶加工企业和合成橡胶生产企业必须关注和需要进一步探讨和解决的重大问题。

3.3 发展建议

针对上述问题,对今后我国合成橡胶工业的发展提出一些建议。

1. 调整产品结构,扩大主要橡胶品种的国产化产品占有率。发展国内急需的稀缺品种,如 XIIR、NBR、HNBR、乙丙橡胶、SSBR 和 LCBR 及一些特种合成橡胶,以满足市场需求;同时产品质量要与国际标准接轨,以满足用户要求。

2. 增大合成橡胶供应量,提高合成橡胶的使用比例,以弥补和缓解我国天然橡胶的供需矛盾。

3. 开发新品种、新技术、新工艺、新设备,形成拥有自主知识产权的核心技术。

4. 进一步发展壮大具有国际竞争力的合成橡胶生产企业和生产基地,加大科技开发力度,加快生产技术改革进程,优化资源配置,合理调整产品与产业结构,向多品种、经济规模化方向发展。

5. 利用国内丰富的 C₃ 资源,在充分调研基础上建设 IR 生产装置,以减少对天然橡胶的进口依赖度。

6. 重视环保安全,推广节能先进技术,进一步降低生产成本,提高市场竞争力。

7. 在规模化经营的同时,加大多品种、多牌号、专用化产品的开发力度。

8. 与国内外同类企业特别是下游用户企业建立协作联盟,紧密联系,优势互补,合作开发具有针对性和适用性的产品,努力开创双赢共存,齐步发展的新格局。

(完)

北京化工大学开发出一步法合成具有部分星形结构的丁苯共聚物技术

目前,用四氯化锡作偶联剂生产的星形溶聚丁苯橡胶,是已工业化的生产高性能轮胎最理想的胎面主体材料。传统的合成星形丁苯共聚物的方法是利用负离子活性聚合的特点,在聚合结束后加入可与活性中心反应的偶联剂进行偶联,生成具有部分星形结构的丁苯共聚物。这种丁苯共聚物的相对分子质量分布较宽,因而具有较好的加工性能。但在聚合反应后期,由于体系粘度变大,而且收尾聚合的苯乙烯空间位阻大,所以生成的星形结构质量分数一般只有 40% 左右,从而限制了星形丁苯共聚物综合性能的进一步提高。在日本,一些研究者采用在聚合后期加入丁二烯

收尾以减小空间位阻,提高星形结构的含量,但工艺相对复杂。北京化工大学研究人员采用负离子聚合法,以环己烷-己烷为溶剂,四氢呋喃为结构调解剂,用双锂及多锂组成的混合引发剂一步合成了具有部分星形结构的丁苯共聚物。研究结果表明,通过调节双锂引发剂和多锂引发剂的组成,可一步合成出星形结构含量不同的丁苯共聚物;用该法合成的丁苯共聚物,其相对分子质量分布比共凝聚法窄;星形结构含量的改变对微观结构及共聚物组成没有明显的影响。

崔小明

▲日前,青岛高校软控股份有限公司一次性通过了通标标准技术服务有限公司(简称 SGS)的 ISO 14001 环境管理体系和 OHSAS 18001:2007 职业健康安全管理体系认证审核。

王霄茜