

## 热塑性弹性体的发展(三)

于清溪

(续上期)

### 2.4 TPEE 和 TPA(聚酯类和聚酰胺类热塑性弹性体)

工程塑料型 TPE 的代表性品种 TPEE, 系以聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)作硬链段, 脂肪族聚醚(例如四甲撑二醇 PTMEGT)为软链段, 相互交替共缩聚而成, 分为聚酯嵌段和聚醚嵌段两大类型。它具有优异的机械强度, 耐热性、耐油性、刚韧性、耐屈挠性和耐久性, 易于加工成型, 可以用注塑、挤出、吹塑、模压等任何方式生产。主要适用于环境苛刻的条件下, 大多用作汽车和电子零部件。

TPEE 虽然 1972 年即由美国杜邦以 Hytrel 的商品名上市, 但多年来发展并不很快, 到上世纪末全球年产量也不足 7 万 t, 但一半以上消耗在美国, 欧盟不过 2 万 t, 日本只有 1 万 t。最近 10 余年来, 由于新开发出一系列新的产品, 如低硬度、高熔点、超耐热、玻璃纤维强化、高粘土吹塑成型、医疗专用和耐候性、涂装性改良品种以及硬链段导入液晶等级新技术类型不断问世, TPEE 的发展速度不断加快, 年均增长 9.5%。生产厂家除了美国杜邦、陶氏在本土和日本、欧盟建的企业之外, 日本的东洋纺和荷兰的 DSM 等也都开始生产。未来几年, 可能会成为特种 TPE 领域发展最快的品种。

同属工程塑料型的 TPA 为尼龙型的 TPE, 1979 年由德国 Huls 首先开发并引入市场, 商品名为 Diamide PA E。软链段为聚乙二(PEO)、聚丙二醇(PPO), 硬链段为尼龙-6、-66、-11、-12 等, 也是两者相互交替共缩聚的聚酯或聚醚型 TPA。其优点是既具有橡胶状的弹性, 又保留着尼龙树脂的强韧性、耐化学药品性、耐磨性, 缺点是耐强

酸, 强碱性和耐热水性较差。它同 TPEE 一样, 主要用于汽车、机械等方面的消音齿轮, 还有高压软管以及运动、登山靴、滑雪板等体育用品。

TPA 由于比 TPEE 的价格贵、用途受到限制, 生产消费量不过是 TPEE 的 1/10, 全球只有 1 万 t。生产厂家也仅有德国朗盛(收购原 Huls)、美国 ESM 化学、日本东丽、三菱化学等几家企业。最近用作录相机、CD 齿轮、医疗导管、电线包皮等精细产品颇受欢迎, 使用用途正在扩大。为了使其能进一步降低成本并优化 TPA 性能, 还常多与 TPU、ABS 等共混制成合金料, 大量用在体育用品上。

### 2.5 TPVC 和 TPB(聚氯乙烯类和聚丁二烯类热塑性弹性体)

TPVC 为热塑性聚氯乙烯, 同一般 PVC 的区别是, 它主要来自于纯聚合的 PVC、用过氧化物交联的 PV、离子交联 PVC 以及与 EVA、PUR 等共聚的 PVC, 更多的还有与 NBR 共混的 PVC 等, 制造方法和形式多种多样, 最早上市的为通用型 TPE。TPVC 从 1967 年首先由日本三菱孟山都以 Sunprene 的商品名开发问世以来, 许多 PVC 生产厂家竞相以不同方式投入生产, 上世纪 70~80 年代在日本盛极一时。1980 年前后又相继扩及到美国和欧洲及世界其它各地。TPVC 作为改性的 PVC 大量用在汽车等方面, 应用范围甚广。近些年来, 由于环保的要求日益严格, TPVC 逸出的酸气难以完全解决, 发展速度一再放缓, 日本的年产销量已降至 3 万 t 以下, 大部分为 TPS、TPO 所取代。

在 TPVC 不断受到挤压的同时, 与其类似的 TCPE 得到了发展。TCPE 来自于氯化聚乙烯(CPE), 利用它可以同时形成树脂和橡胶两种形

态而得到热塑性的氯化聚乙烯 TCPE。它同 TPVC 有很多相似之处,具有良好的耐热性、阻燃性、耐臭氧性和耐化学药品性,可用于汽车、建筑、电线电缆以及聚合物改性等多个方面。CPE 最早在德国生产,由于环保等问题难以立足,未能扩大发展。现在,我国已成为世界最大的 CPE 生产消费国,有 10 余家企业生产,其中山东潍坊亚星化学的 CPE 年产即达 7 万 t,占国内 70%,超过国际市场的一半,每年大量出口,最近又同韩国合资扩大建厂,产能扩大到 11 万 t,有年厂 6 万 t 的生厂装置,日本昭和电工和大阪曹达各有 0.6 万 t 和 0.5 万 t 设备,一半左右是供作聚合物 PVC、ABS、PE 的改性剂。这些企业都可以生产 TCPE。

受 TPS、TPO 冲击,长期处于低迷萎缩状态的 TPVC,由于新近开发出以丙烯酸酯、腈、硅酮合成的新产品——超级 PVC,又受到了广泛欢迎。这种热塑性弹性体耐高温,符合排放标准,最适于制作汽车配件,颇具竞争力。生产 TPVC 的美国、欧盟、日本企业,如道康宁、杜邦、佛罗依登贝格-NOK、瑞翁等已纷纷陆续向市场推出自己的新产品。不过,上述这些 TPVC、TCPE 多系同 PVC、CPE 联产,界限难以完全分清,因而其产销量大多没有分开。

TPB 为聚丁二烯类热塑性弹性体,同顺丁橡胶(BR)有许多类似之处,它是在 1974 年由日本合成橡胶公司开发的,商品名为 JSRRB,目前,世界只有日本一家生产,产量一直保持在 3 万 t 上下。主要用途是做鞋底、发泡海绵、注压硫化品、光感树脂及食品包装薄膜等。它同 TPVC 一样,由于受 TPS、TPO、TPU 的冲击,多年来生产没有太大发展。

## 2.6 T-NR 和 TPI(古塔波橡胶和反式聚异戊二烯橡胶)

T-NR 为反式天然橡胶,系天然的热塑性弹性体。早在 400 年前,人们就发现了这种材料,因其产自于古塔波、巴拉塔等野生树上,故而又称为古塔波胶、巴拉塔胶,主要用于电缆和高尔夫球皮。我国杜仲树上也含有此类橡胶,正在开发应用。

1963 年开始,美国、加拿大、日本等国先后开发成功合成的反式聚异戊二烯橡胶,化学结构与

T-NR 相同,称 TPI,用以取代天然产品,用途又进一步扩展到医疗领域,用作整形外科器具、石膏代替物和运动保护器材,作为形状记忆材料倍受青睐。现在只有加拿大和日本两家公司在生产,产量在万吨左右,目前,它们在 TPE 中所占的比重只有不超过 0.5% 的微小比例。

## 3 结语

综上所述,世界 TPE 的生产消费已形成以 TPS、TPO(TPV)、TPU 和 TPEE 四大热塑性弹性体为中心,包括 TPVC(TCPE)、TPA、TPE 和 TPI(T-NR)以及氟系 TPE 和离子型 TPE 在内的 10 大类 TPE 产业格局。其生产消费量已达 200 万 t,占橡胶消耗量 10%,应用范围横跨橡胶与塑料两大领域,用途涉及除轮胎外的从传统产品到高新技术的各个方面。

TPE 由于无需加热硫化,可以全部回收,已成为部分取代橡胶、塑料的环保节能型材料,在发展循环经济中显示重要的作用,前景极为广阔。预测未来几年,世界 TPE 的产量将继续保持 6%~7% 的增长速度。在品种需要构成上,TPS 可能回落到 40%,TPO 及 TPV 将上升到 35%,TPU 将扩大到 13%,三大通用品种合计占 TPE 总量的 88% 以上。

从过去几十年的发展历程来看,世界各国对 TPE 的发展重点和速度都是不同的,而且差别较大。现在,美国的 TPO(TPV)和 TPEE 增长速度最快,已达到 10%;欧盟的 TPEE 增速也快,超过了 9%,TPU 在 5% 以上;日本的各种 TPE 发展速度都不快,不及美国的 1/5 和欧盟 1/3,不过,最近几年有所加快,TPEE 增幅达 8%,TPS 达 5.8%。

现在,中国已成为全球 TPE 的四大消费地之一。2004 年消费量已达 55 万 t,年均增长 12% 以上。其中 TPS 45 万 t, TPO(TPV) 5 万 t, TPU 3.5 万 t, 2005 年要达到 62 万 t, 超过美国跃居世界首位。最近 15 年来,美国、欧盟、日本、中国 TPE 分品种的需要增长情况比较见表 7。

表 7 中可以看出,我国已跃升为世界 TPE 第一消费大国。但从品种来看,目前结构矛盾十分突出,TPS 比例占到 80% 以上,最具发展潜力的 TPO 和 TPU 仅占不过 10%,用途最广的 TPU

只有 5% 多一点, 其它工程型 TPE 基本是空白。未来 TPE 的最大市场是汽车材料, 因此, 随着我国汽车工业的快速发展, 到 2010 年汽车产量将达到 900~1000 万辆, 进入世界三甲行列, 我们应该采取措施积极扩大发展 TPO 特别是 TPV, 以及工程型的 TPU 尤其是 TPEE, 使新型的 TPE 这一材料得到全面发展。

表 7 美、欧、日、中 TPE 需要量增长情况

TPE 种类	1990		2000		2005	
	需要量 / 万 t	构成比 / %	需要量 / 万 t	构成比 / %	需要量 / 万 t	构成比 / %
美国	26.5	100	51.4	100	61.5	100
TPS	13.9	52	23.6	46	—	—
TPO	8.1	31	19.6	38	—	—
TPU	2.9	11	4.4	9	—	—
TPEE	1.6	6	3.8	7	—	—
欧盟	26	100	38.2	100	45	100
TPS	12.3	47	15.7	41	—	—
TPO	8.4	32	12.6	33	—	—
TPU	4.4	17	6.9	18	—	—
TPEE	0.9	4	3	8	—	—
日本	7.3	100	11.5	100	18	100
TPS	3.3	45	5.5	48	—	—
TPO	2.4	33	3.4	29	—	—
TPU	1.1	15	1.6	14	—	—
TPEE	0.5	7	1	9	—	—
中国	4	100	34.5	100	62.7	100
TPS	4	100	30	87	52.2	83.2
TPO	—	—	3	8.7	6.7	10.8
TPU	—	—	1.5	4.3	3.6	5.7
TPE	—	—	—	—	0.2	0.3
合计	63.8	—	135.6	—	193.2	—

最近, RogerEller 咨询公司针对 TPE 消费的终端产品, 如电冰箱、洗衣机、电视机、照相机、电风扇、DVD 刻录机和电话机等调查发现, 中国制造的上述产品已占全球的一半以上, 手机、笔记本电脑等高技术产品也迅猛增长, 汽车等更是井喷式发展, 同时世界知名的 23 家跨国 TPE 生产商中已有 6 家在中国建有生产装置, 还有美国、德国等 3 家正在建厂, 中国是 TPE 增量最大的国家, 预测未来, 将以 12%, 高出世界 6 个百分点向前发展。Freedonia 咨询公司更进一步提出: 中国 TPE 的消费量将从目前的 62 万 t 上升至 2009 年的 100 万 t, 在全球所占比例由 30% 提高到 35%, 中国即将由全球 TPE 生产消费大国走上世界强国。

参考文献: 略

(完)

## kismet 橡胶公司渡过金融危机

Kismet 橡胶制品公司现在已扭亏为盈, 彻底从一系列的经济困境中恢复过来, 包括一次几乎致命的银行破产。

Kismet 公司 2006 年第一季度首次实现开门红, 这是自 2004 年 12 月公司申请破产保护后, 第一个盈利季度。

该公司拥有 57 年的历史, 2005 年的销售额大约在 500 万美元, 而 2006 年第一季度就完成了 200 万美元的销售收入, 这对于公司而言, 已经朝着全年销售总额 550 万美元的目标上迈出了一大步。

Kismet 公司的产品范围很宽, 包括挤出型材、管子、绳子、切割状垫圈 / 垫片等, 使用了各种不同的原材料, 包括 SBR、丁腈橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶、硅树脂、氯磺化聚乙烯橡胶、氟硅氧烷、氟化橡胶和粘胶海绵等。该公司大部分业务主要集中在有机橡胶产品, 其中硅树脂产品占了 20%。该公司还有橡胶制品的二次加工生产, 包括裁断、切片、填充、注射成型、打磨等工序。

目前该公司全部 9 条挤出生产线开工了 7 条, 并且是全天开工生产, 月产量达到 750t, 这是迄今为止最高记录。

陈维芳 郑先群

## 大陆在巴西的轮胎厂开始运行

经过 18 个月的施工建设, 日前, 德国大陆公司建在巴西的新轮胎厂举行了开业典礼, 正式投入运营。

新轮胎厂位于靠近巴西的港口城市萨尔瓦多的 Camagari, 占地面积 5 万 m<sup>2</sup>, 总投资 2.6 亿美元。项目全部达产后, 将形成年产 600 万条轿车子午线轮胎和 70 万条商用车轮胎的规模, 产品主要供应北大西洋自由贸易区。目前雇用员工 700 人, 到 2007 年年初员工总数将达到 900 人。新工厂计划从 2006 年 7 月份开始规模化生产, 年底将达到日产 9000 条轿车子午线轮胎和 1000 条商用车轮胎的规模, 到 2007 年上半年日产量将增加到 14000 条轿车子午线轮胎和 1700 条商用车轮胎的规模。

梁金兰