

聚丁二烯橡胶生产技术与市场发展分析

李 斌 牛小强 王兴富 (神木富油能源科技有限公司, 陕西 榆林 719319)

摘 要: 聚丁二烯橡胶由丁二烯单体聚合而成, 在工业领域中应用广泛。目前, 我国已成为世界上最大的聚丁二烯橡胶生产国之一, 并拥有广阔的下游市场。通过对我国聚丁二烯橡胶行业分析可知, 目前生产技术水平有限, 低端化产品比重较大, 高端产品较少, 导致我国聚丁二烯橡胶产品出口程度较低。因此, 需加强技术开发, 推出高端产品, 并拓宽聚丁二烯橡胶的应用领域, 从而提高国际市场的占有率, 促进该行业的健康发展。本文将着重分析聚丁二烯橡胶生产技术及市场状况, 提出市场发展建议, 希望能够起到一定参考作用。

关键词: 聚丁二烯橡胶; 生产技术; 市场分析; 市场前景

0 引言

聚丁二烯橡胶由丁二烯单体聚合而成, 其可与天然橡胶、氯丁橡胶以及丁腈橡胶等并用, 可用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋等橡胶制品的生产, 具有广阔的下游市场和良好的应用前景。当前, 国内聚丁二烯橡胶消费减缓, 而国外仍有一定的市场空间, 尤其对高端产品有较大需求。为了推动聚丁二烯橡胶生产技术高端化发展, 拓宽产业链, 应当加强技术研究, 以此来打破生产局限, 以便推出高端产品, 满足国内外需求。

1 聚丁二烯橡胶生产技术

1.1 聚丁二烯橡胶 (BR)

聚丁二烯橡胶是一类重要的合成橡胶材料, 具有优异的性能和广泛的应用。它是由丁二烯单体聚合而成的高分子化合物, 具有良好的弹性、耐磨性和耐老化性等特点。BR 是仅次于丁苯橡胶的第二大合成橡胶。相较于天然橡胶和丁苯橡胶, 硫化后其耐寒性、耐磨性和弹性较为优异, 动负荷下发热少, 耐老化性尚好, 易与天然橡胶、氯丁橡胶或顺丁橡胶并用。BR 特别适用于制造汽车轮胎和耐寒制品, 还可以制造缓冲材料及各种胶鞋、胶布、胶带和海绵胶等。

对聚丁二烯橡胶的性质和应用场景进行分析可知, 其具有以下特点, 即: ①弹性较大。由于聚丁二烯橡胶的分子链中存在大量的双键和侧链基团, 使得分子链之间能够发生交联反应, 形成三维网状结构, 因此它具有很高的弹性模量和回弹性能, 能够在受力后迅速恢复原状, 不易变形。正因如此, 聚丁二烯橡胶在制造轮胎时表现出色, 能够提供良好的操控性和舒适性; ②耐磨性。由于聚丁二烯橡胶的分子链中碳-碳双键具有较高的化学稳定性和较低的摩擦系数, 使得聚丁二烯橡胶在受到外力作用时能够保持较好的抗磨损性能。正因如此, 聚丁二烯橡胶在制造减震制

品、密封件等需要承受较大摩擦力的应用场景中表现出色, 能够延长产品的使用寿命; ③耐老化性能。由于聚丁二烯橡胶的分子链中双键和侧链基团具有较高的化学稳定性, 使得聚丁二烯橡胶在长时间使用过程中不易发生氧化、降解等化学反应。这使得聚丁二烯橡胶在高温、高湿等恶劣环境下仍能保持稳定的性能, 不易老化, 从而延长了产品的使用寿命。

1.2 聚丁二烯橡胶生产技术进展

1.2.1 催化剂

催化剂是 BR 生产中的关键要素之一, 其类型及配置比会直接影响 BR 生产工艺过程、聚合速度、聚合物微观结构等方面。就目前 BR 生产实际情况来看, 常用的催化剂有镍 (Ni) 系、钛 (Ti) 系、钴 (Co) 系、稀土钕 (Nd) 系以及锂 (Li) 系等。

因催化剂对 BR 生产效果影响较大, 越来越多的企业加入催化剂体系的研究开发中来。例如, 日本合成橡胶公司为了能够生产挤出加工性能和物理性能较强的 BR, 加强催化剂研究, 尝试利用环烷酸镍和三氟化硼乙醚络合物来代替镍、硼组分; 采用三烷基铝和二烷基铝的混合物代替铝组分, 并且加入第四组分醇类, 形成新的催化体系, 用以优化 BR, 提高其应用价值。宝兰山公司则为了能够解决高顺式 BR 的微凝胶问题, 同样加强 Ni-Al-B 三元催化体系研究, 最终提出利用复合型烷基铝代替铝组分, 使得 BR 中微凝胶含量降低。美国固特异橡胶公司为了能够改善橡胶的加工性能, 对镍催化体系予以深入研究, 提出加入苯乙烯二苯胺的建议, 经尝试该催化剂的应用并不会对聚合物的顺式结构造成任何影响, 但却可以减少低分子物质的含量, 使得橡胶更容易加工。日本合成橡胶公司则尝试在原有的催化体系中加入正丁基锂和十二烷基醇, 之后利用催化剂进行橡胶生产, 所制得

的聚合物的顺式 1, 4- 结构含量在 94% ~ 95% 之间, 并且其粘度极低。青岛科技大学研究人员在对 BR 予以研究的过程中提出利用正辛醇 / 四氯化钛改性催化剂来生产乙烯基质量分数在 45% ~ 55% 的 BR, 之后将其与 BR9000 对比, 结果显示前者的物理性能较好, 尤其是抗湿滑性能较强。中科院长春应用化学研究所研究人员在进行顺式结构 BR 合成试验中, 应用稀土催化剂, 比如新癸酸铈等, 生产的 BR 具有较强的抗湿滑性能、较低的滚动阻力、较好的耐磨性能。

除了催化剂本身会对 BR 性能有较大影响之外, 催化剂的陈化方式、加入顺序也会对聚合反应产生较大影响。比如陶氏化学公司在对催化剂予以研究的过程中首先在烃类溶剂中加入三氟化硼乙醚络合物和三乙基铝进行陈化, 其陈化温度为 20 ~ 30℃、陈化时间为 60 ~ 80min, 硼和铝的摩尔比为 (0.8 ~ 1.3) : 1; 其次在烃类溶剂中加入环烷酸镍, 其铝和镍的摩尔比为 (6 ~ 15) : 1, 并且含镍的烃类溶液中加入部分丁二烯, 以便先催化后陈化, 持续 60 ~ 80min, 结果显示所制备的 BR 的凝胶含量较低。青岛科技大学研究人员则在 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (Ni-Al-B) 体系研究的过程中, 先将催化剂分组, 并以此加入装有即将发生反应的丁二烯单体的试管之中, 使之在室温下陈化, 之后利用催化剂来合成 BR, 结果表明陈化方法可影响顺式 BR 的凝胶含量及粘度。

为了能够降低生产能效, 从提高聚合物温度和转化率以及溶剂体系方面入手, 深入研究。比如德国 VEB 公司提出构建 $\text{AlEt}_3 / \text{NiOct} / \text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 催化体系, 选用的溶剂为甲苯, 同时添加适量的辛酸锌、环辛二烯等, 在此种条件下生成 BR, 统计分析 BR 的转化率, 在 95% ~ 99.5% 之间。美国 Litwin 公司则开发一种可高效利用工艺系统热能的热泵系统, 辅助以甲苯为溶剂的 BR 生产之中, 整个生产过程中甲苯蒸汽, 同样大大提高了 BR 转化率。

1.2.2 聚合反应工艺

1.2.2.1 溶液聚合工艺

溶液聚合工艺是一种将单体溶解在溶剂中进行聚合反应的方法。这种方法具有许多优点, 例如反应体系粘度较低, 便于搅拌和传热; 可以通过加入溶剂或采用不同活性的催化剂来控制聚合速率、产物分子量和结构; 能够消除自动加速现象等。在溶液聚合工艺中, 溶剂的选择非常重要, 不仅需要能够溶解单体、

引发剂和生成的聚合物, 而且还不能与它们发生有害的反应; 溶剂的用量也会影响聚合速率、产物分子量和结构, 如若溶剂用量多时, 体系粘度低, 链自由基扩散容易, 从而降低了自由基浓度, 导致聚合速率降低。

1.2.2.2 本体聚合工艺

本体聚合工艺是一种在生产聚合物时常用的技术。这种工艺涉及使用特定的单体 (即构成聚合物的基本单元) 和引发剂, 通过化学反应来形成高分子量的聚合物。本体聚合工艺具有许多优点, 即能够产生具有特定性能的聚合物, 例如高强度、高耐热性或高耐化学性; 可在相对简单的设备中进行, 不需要复杂的反应条件或大量的溶剂; 可减少环境污染和废物处理的问题。比如美国固特异公司研究并且推出了镍系丁二烯本体聚合技术, 将其应用于 BR 生产之中, 通过应用自清式螺杆挤出机作为反应器, 并采用丁二烯内蒸吸热的制冷方式, 以促进丁二烯快速转换, 最终合成的 BR 分子质量均匀、凝胶含量较低、顺式 -1, 4- 结构质量分数高达 98%, 具有较好的物理性能。比如国内中国石油化工集团公司与浙江大学共同开发的一种反应器, 可促进本体聚合。实际应用中反应器的双螺杆带与异形锚相互配合可快速搅拌反应物料, 使之充分混合; 又因为在异构锚与反应器底部的间隙处设置了内冷盘管, 即可促进传热, 提高本体聚合的转化率。

2 中国聚丁二烯橡胶的市场分析

2.1 生产现状

后顾分析国内聚丁二烯橡胶生产的实际情况, 北京燕山石油化工公司于 1971 年建立合成橡胶厂, 装设镍系聚丁二烯橡胶生产装置, 意味着我国开启了聚丁二烯橡胶稳步生产的步伐开启。发展至 2019 年, 中国石化 (含合资企业) 的聚丁二烯橡胶生产能力为 588kt/a, 约占我国总生产能力的 36.4%; 中国石油的生产能力为 425kt/a, 约占总生产能力的 26.3%; 民营或者其他企业的生产能力为 602kt/a, 约占总生产能力的 37.2%。其中, 中国石油大庆石化公司是目前我国最大的聚丁二烯橡胶生产企业, 生产能力为 160kt/a, 约占总生产能力的 9.9%。当下我国聚丁二烯橡胶行业发展处于成熟期, 产能集中度较高, 超 50% 的产生集中在中石油、中石化旗下。基于产业链的视角来了解聚丁二烯橡胶生产状况, 其使用结构较单一且原材料成本较高, 与上游原料丁二烯价格相关性高达 90% 以

上。但分析聚丁二烯橡胶在全钢轮胎生产中应用情况来看,其在轮胎原材料成本构成中占比较低。

2.2 消费状况

伴随着我国工业化进程的不断推进,聚丁二烯橡胶应用需求稳步增大。2023年聚丁二烯橡胶下游消费量为141.5万吨,同比增长11.3%;预计2024年中国聚丁二烯橡胶下游消费量或窄幅增长至144.2万吨。再对聚丁二烯橡胶出口情况予以了解,2022年出口总量为19.2万吨,增长约4.2%;2023年出口总量为25.6万吨,同比增幅约25.6%,到2024年中国或成为全球主要聚丁二烯橡胶出口前列国家。

对聚丁二烯橡胶供应情况予以分析,供应总量呈增长趋势。过去五年仅2021年出现产量下滑的局面。2023年聚丁二烯橡胶产量为133.5万吨,同比增长8.1%;预计2024年中国聚丁二烯橡胶供应总量存较大提升空间,产量预计在140万吨左右。对聚丁二烯橡胶进口情况予以了解,2023年聚丁二烯橡胶的进口量相较往年呈增长态势,进口总量在25.6万吨,同比增加30.8%;预计2024年聚丁二烯橡胶进口量或窄幅回落在23万吨左右。

对聚丁二烯橡胶价格波动情况予以分析,2023年聚丁二烯橡胶均价11286.9元/吨,同比跌11.6%;预计2024年中国聚丁二烯橡胶价格运行重心或略低于2023年,全年主流运行区间或在9000-13000元/吨,年均价预计在11200元/吨附近。

3 聚丁二烯橡胶的市场发展建议

基于对国内聚丁二烯橡胶生产、进出口及消费等方面的分析,未来市场发展趋势表现为:

其一,由于我国逐渐出现了聚丁二烯橡胶产能过剩,生产装置创效较差的现实情况,并且未来5年内尚未规划新增聚丁二烯橡胶项目,那么企业方面要想持续生产与发展,就需要将现有的聚丁二烯橡胶生产装置改制成,打造其他橡胶品种的生产线,以便满足通过增加市场橡胶产品的多样性,满足实际需求的同时,也推动企业持续经营与发展。

其二,伴随着工业生产逐渐朝着节能、环保、绿色方向迈进,聚丁二烯橡胶产品供应结构或多或少受到一些影响。企业方面应当正确认识到轮胎材料生产的高要求、高标准,积极且快速地进行产业结构调整,以便适应市场、行业变化,更好地经营与发展。

其三,目前我国聚丁二烯橡胶出口空间较大,但因受生产技术等方面限制,导致聚丁二烯橡胶产品质

量难以达到其他国家要求,比如难以生产大量高端产品。所以,实力较强的企业要想突破创新,更好生存与发展,需要加强技术研究,不断提高聚丁二烯橡胶生产水平。

4 结束语

综上所述,聚丁二烯橡胶是一类用途广泛的材料,它可以用于制造各种非轮胎制品,如鞋底、垫片、密封件等。但就聚丁二烯橡胶生产、进出口及销售的实际情况来看,聚丁二烯橡胶生产技术水平有限,未能生产出性能优异的产品。对此,应当加强技术研究,不断开拓新的应用领域,扩大市场需求量,从而提高聚丁二烯橡胶产品的销售量,在激烈的市场竞争中保持领先地位。

参考文献:

- [1] 李晓艳,杨珊珊,何颖,等.5G通信领域液体聚丁二烯橡胶的应用及研究[J].石油化工应用,2023,42(11):19-23.
- [2] 胡文涛.我国聚丁二烯橡胶生产技术进展及市场分析[J].石化技术,2023,30(07):238-239+155.
- [3] 王晓敏,刘容德,刘浩.钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶加工性能研究[J].齐鲁石油化工,2023,51(02):117-120.
- [4] 佚名.日本AsahiKasei公司开始生产和销售生物基溶聚丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶[J].合成橡胶工业,2022,45(06):504.
- [5] 陈名行,赵天琪,陈少梅,等.钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶在胎面胶中的应用[J].橡胶工业,2022,69(10):749-753.
- [6] 朱晓光.低顺式聚丁二烯橡胶LCBR工业生产及分析[J].化工管理,2021,(18):82-83+147.
- [7] 李玉芳,李斌.国内外聚丁二烯橡胶生产消费及市场分析[J].石油化工技术经济,2020,20(1):7.
- [8] 崔小明.国内外聚丁二烯橡胶市场分析与展望[J].当代石油石化,2022(9):6.
- [9] 张金旭.我国聚丁二烯橡胶市场现状及发展方向[J].橡胶工业,2023(8):6.
- [10] 聂颖,燕丰.聚丁二烯橡胶生产技术进展及国内市场分析[J].橡胶科技市场,2022(1):44-46.
- [11] 郭晓铭.国内外聚丁二烯橡胶的供需现状及发展前景[J].中国石油和化工经济分析,2023(13):56-61.
- [12] 谭捷,刘博超,吴成美,等.国内聚丁二烯橡胶生产技术进展及市场分析[J].弹性体,2022,28(1):7-9.