

专论与评述

我国氟、硅橡胶工业发展现状及建议

张在利, 曾子敏, 李 嘉

(中昊晨光化工研究院, 四川 富顺 643201)

摘要:介绍了氟、硅橡胶的性能和应用,对我国氟、硅橡胶工业发展现状进行了概述,提出了存在的问题及发展建议。指出:针对氟橡胶产品品种少、加工手段落后的现状应加大新产品的开发力度;加强应用产品的研究,努力形成配套供货的优势;加强技术服务和技术合作,积极开展应用配方研究。对硅橡胶应开发和建立具有经济规模的生胶及混炼胶装置,开发混炼胶系列产品和高品质品种。

关键词:氟橡胶;硅橡胶;发展现状;建议

中图分类号:TQ333.93

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2005)02-0001-04

Present situation of fluoro rubber and silicone rubber industries in China and some advice about them

ZHANG Zai-li, ZENG Zi-min, LI Jia

(Research Institute of Zhonghao Chenguang Chemical Industry Group Co., Fushun 643201, China)

Abstract: The properties and application of fluoro rubber and silicone rubber are introduced, and the present situation of fluoro rubber and silicone rubber industries in China are summarized. Some problems in the industries are pointed out with some advice proposed as follows: ① developing with great efforts for adding new variety of fluoro rubber products; ② developing applied products to form the predominance of complete sets of products for supply; ③ strengthening the technological services and cooperation, and research on formulas. To silicone rubber industry, it is also pointed out that raw natural rubber and mixed rubber plants on an industrial scale should be developed and built, and series of products and high quality products of mixed rubber should be developed.

Key words: fluoro rubber; silicone rubber; present development situation; advice

合成橡胶一般可分为通用合成橡胶和特种合成橡胶两类。通用合成橡胶用于制造一般的橡胶制品,特种合成橡胶具有耐高温、耐低温、耐酸碱等优点,多用于特殊环境和高科技领域,而其中的佼佼者就是氟橡胶和硅橡胶。它们开发应用之初都是为军工配套,后因性能优异而推广到民用领域,并迅速深入到人们生产生活的各个环节,使生产过程和人们的生活环境得到极大改善,呈现出广阔的发展前景。

1 氟橡胶

1.1 氟橡胶的主要性能及应用

从主链结构上看,氟橡胶可以分为 3 种基本类型:即氟碳橡胶、氟硅橡胶、氟化磷腈橡胶。其中以氟碳橡胶为主,而其中又以偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚(23 型)、偏氟乙烯和六氟丙烯共聚(26 型)、偏氟乙烯和六氟丙烯及四氟乙烯三元共聚(246 型)为主。

23 型氟橡胶目前国内仅中昊晨光化工研究院生产,主要用于制备耐热、耐强酸的橡胶制品,如密封件、胶管、胶垫、胶布、胶带、薄膜、油箱和浸渍制品等,也可用作导线的外护套及设备防腐衬里等,广泛应用于航空、石油、汽车和化学工业等领域。

26 型氟橡胶是用量最大的氟橡胶品种,主要用于耐热、耐油、耐酸的橡胶制品。产品可在 200℃ 下长期使用,300℃ 下短期使用,耐油性优于其他品种氟橡胶。可用于 200~250℃ 下长期工作的 O 形密封圈、V 形密封圈、带金属骨架的油封、阀门密封垫等;在钻井机械、炼油设备、天然气脱硫装置上,用作承受高温、高压、油类和强腐蚀介质的密封件;用作泵、管接头、设备容器的密封件,密封无机酸、有机物等化学物质。

246 型氟橡胶广泛应用于宇航、汽车、机械、石油化工等领域。例如用作飞机的液压系统和润滑系统的动静密封材料;用作油田的电缆输送管道以及

铅井设备上的密封材料;用作化工设备、管道柔性连接、泵的衬里或用作耐腐蚀的密封材料,制成管道用来输送有机溶剂或其他有腐蚀性的介质等。

1.2 我国氟橡胶工业发展现状

2000 年全世界氟橡胶需求量为 40 000 t,且每年以 5% 的速度增长,实际产量与需求量持平。在中国,目前汽车工业氟橡胶耗用量占 40%,石油化工占 25%,航天、航空及其他行业占 35%。随着汽车工业和高新技术产业的发展,对氟橡胶的需求量增长很快,平均年增长在 30% 以上。预计到 2005 年,国内氟橡胶需求量将达到 2 000 t 以上,但人均耗用量仍不到欧美国家的 1/10。

以汽车工业为例,氟橡胶主要用作汽车动力传动、减振、燃油系统用密封材料,如密封垫、O 形密封圈等关键部件,具有使用寿命长、密封性能好等特点,平均每辆汽车用氟橡胶为 0.20 ~ 0.25 kg。我国 2000 年汽车产量为 206 万辆,2003 年增长为 430 万辆,2004 年将超过 500 万辆,今后以每年生产 500 万 ~ 600 万辆汽车计算,每年汽车工业需要氟橡胶达 1 000 ~ 1 500 t(不包括汽车维修需要的氟橡胶)。

近 3 年,中国的氟橡胶出口势头较好,1996 年出口仅 10 t,1997 年为 50 多 t,1998 年为 120 t,1999 年为 160 t 以上。

我国于 20 世纪 60 年代初期开始研制氟橡胶,到 1967 年开始生产 23 型氟橡胶和 26 型氟橡胶。最早从事氟橡胶研究和生产的单位有上海有机氟材料研究所和原化工部晨光化工研究院(现为中昊集团晨光化工研究院)。2001 年,晨光化工研究院率先建成了国内最大的 500 t/a 生产装置,可生产不同分子质量分布和黏度的 23、26、246 型氟橡胶及特殊要求的氟橡胶;上海有机氟材料研究所生产能力为 300 t/a,新建的装置已试产。2002 年,国内实际生产能力为 1 300 t/a,2004 年国内氟橡胶生产能力已达到 3 000 t/a。

目前国内几家生产企业生产的氟橡胶品种仍以传统的 23 型和 26、246 型氟橡胶为主。其中晨光化工研究院是从萤石开始生产多种含氟单体,再经二元和多元共聚得到不同品种、不同牌号的氟橡胶。

国内的生产技术与国际上同步,晨光化工研究所采用的氟里昂稀释裂解制单体、连续聚合生产不同氟含量的氟橡胶、宽分子质量分布及控制技术、低门尼胶生产等工艺已达到或接近国际先进水平。

2 硅橡胶

有机硅材料主要由硅油、硅橡胶、硅树脂和硅烷

偶联剂四大类构成,硅橡胶是有机硅产品中产量最大、应用最为广泛的一大类产品,其硫化前为高摩尔质量的线性聚硅氧烷。由于 Si—O—Si 键是其构成的基本键型,分子间作用力小,分子呈螺旋状结构,甲基朝外排列并可自由旋转,硅橡胶硫化后具有优异的耐高低温、耐候、憎水、抗电弧、电气绝缘性、生理惰性等特点,在国防工业、医疗卫生、工农业生产及人们的日常生活中得到广泛应用。

2.1 硅橡胶的主要性能及应用

硅橡胶按其硫化温度可分为高温(加热)硫化型和室温硫化型两大类,高温胶主要用于制造各种硅橡胶制品,而室温胶则主要是作为粘接剂、灌封材料或模具使用。

热硫化硅橡胶(HTV)是有机硅产品中最重要的一类,甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)是 HTV 中最主要的品种,俗称高温胶。

甲基乙烯基硅橡胶(生胶)是无色、无臭、无毒、无机械杂质的胶状物,生胶按需要加入适当的补强剂、结构控制剂、硫化剂等助剂一起混炼,然后升温模压成型或挤出成型,再经二段硫化做成各种制品。其制品主要用于航空、仪表、电子电器、航海、冶金、机械、汽车、医疗卫生等行业,可做各种形状的密封圈、垫片、管、电缆,也可做人体器官、血管、透气膜以及橡胶模具、精密铸造的脱模剂等。

室温硫化硅橡胶(RTV)一般包括缩合型和加成型两大类。

加成型室温胶是以具有乙烯基的线性聚硅氧烷为基础胶,以含氢硅氧烷为交联剂,在催化剂存在下于室温至中温下发生交联反应而成为弹性体。它具有较好的耐热性、憎水性、电绝缘性,由于具有高转化率,交联密度及交联速度易控制,所以其综合性能更佳。它适用于多种硫化方法,如辐射硫化、过氧化物硫化及加成型硫化,广泛用于耐热、防潮、电绝缘、高强度硅橡胶制品等方面。

缩合型室温硫化硅橡胶是以硅羟基与其他活性物质之间的缩合反应为特征,于室温下即可交联成为弹性体的硅橡胶,产品分为单组分包装和双组分包装 2 种形式。单组分室温硫化硅橡胶(简称 RTV-1 胶)是缩合型液体硅橡胶中主要产品之一,通常由基础聚合物、交联剂、催化剂、填料及添加剂等配制而成。产品包装在密封软管中,使用时挤出,接触空气后能自行硫化成弹性体,使用极为方便。硫化胶能在 -60 ~ 200℃ 下长期使用,具有优良的电气绝缘性能和化学稳定性,能防水、耐臭氧、耐气候老

化,对多种金属和非金属材料有良好的粘接性。主要用作各种电子元器件及电气设备的涂覆,包装材料起绝缘、防潮、防震作用;可作为半导体器件的表面保护材料,也可作为密封填隙料及弹性粘接剂等。

双组分室温硫化硅橡胶(简称 RTV-2 胶)使用上没有 RTV-1 胶方便,但其组分比例富于变化,一个品种可以得到多种规格性能的硫化制品,而且还能深度硫化,因而被广泛用于电子电器、汽车、机械、建筑、纺织、化工、轻工、印刷等行业用作绝缘、封装、嵌缝、密封、防潮、抗震及制作辊筒。此外,由于 RTV-2 胶具有优异的脱模性,因而大量用于文物、工艺品、玩具、电子电器、机械零件等的复制与制造。

有机硅密封胶的典型应用场合之一是玻璃幕墙。将玻璃与铝合金框架用有机硅结构胶粘接作为外墙材料,伸缩缝则用有机硅耐候胶做防水密封。其他方面的应用还包括用于铝合金门窗和塑钢门窗的周边密封,玻璃安装及移动槽的拼缝、铆钉及固定螺丝的密封,厨房、浴室、洗手间的卫生洁具及台面、墙体、家具之间的防水密封,水族馆、天棚、金属顶盖、橱窗、柜台、护墙板、彩钢板的密封,高等级公路板块间的防水嵌缝密封等。

RTV 除了建筑用密封胶以外,还包括用于航空航天、核电站、电子、机械、汽车等行业的密封材料,用于电子元器件灌封的有机硅灌封材料,用作软模材料的有机硅模具胶等。这些品种的需求量相对较少,但在很多场合是不可少的。

2.2 我国硅橡胶工业发展现状

自 1943 年美国道康宁(Dow Corning)公司首先实现有机氯硅烷工业化生产以来,经过 50 多年的发展,在当今国际有机硅市场上形成 Dow Corning 公司、GE 公司、RP 公司、Wacker 公司、信越(ShinEtsu)公司五强的新局面。世界上大型有机硅专业公司有 10 多家,甲基氯硅烷的生产规模越来越大,各种硅油及二次加工产品、硅橡胶、硅树脂、硅烷偶联剂、硅烷表面活性剂等为各个工业部门广泛应用,有机硅产品品种规格多达 5 000 余种,产量和销售额与日俱增。近 30 年来,有机硅工业产品的增长率保持在 8%~15%,远远超过一般国家国民经济的增长率。目前有机硅在我国的应用已很广泛,数量和品种持续增长,应用领域不断拓宽,我国已成为有机硅产品最具潜力的市场。

2.2.1 热硫化硅橡胶

由于各国各地区产业结构不同,有机硅的市场结构也不尽相同,如美国硅橡胶占有有机硅市场的

25%~30%、欧洲约占 40%、日本则超过 50%,其中近一半为热硫化硅橡胶,我国硅橡胶占的比例更大,约 60%。在我国,热硫化硅橡胶主要用于办公自动化装备和电子电气工业及汽车工业,随着国民经济的发展,对热硫化硅橡胶的需求正以每年不低于 20% 的速度增长。

热硫化硅橡胶生产技术复杂,产品附加值高,在世界有机硅市场上,其销售量份额约占 10%。热硫化硅橡胶的用途可大致分为:挤出成型制品占 35%,模压制品占 30%,电线电缆占 30%,涂覆材料占 5%,消费量增长率为 4%~6%。

在发达国家,热硫化硅橡胶生胶及混炼胶的生产规模和生产技术已达到较高水平,早在 20 世纪 60 年代初美国 Dow Corning 公司就有了千吨级连续聚合装置。在我国最早从事热硫化硅橡胶研究和生产的单位主要有晨光化工研究院和吉化公司研究院等,第一套生产装置建于 1960 年,生产规模为 5 t/a。现在,全国已建成生胶生产装置 40 多套,总生产能力近 8 万 t/a。但国内的硅橡胶生产厂家普遍存在生产效率低,配套技术不完善,生产高档次混炼胶数量少等问题。据不完全统计,2003 年我国热硫化硅橡胶生胶产量为 4 万 t 以上,而当年我国混炼胶实际消费量近 10 万 t,高品质的混炼胶大部分依赖进口。

在民用方面,用热硫化硅橡胶制造的奶瓶奶嘴、热水瓶塞子、高压锅垫圈以及食品自动售货机的软管等已大量使用,一些生胶和混炼胶已出口国外。在现代医学领域,硅橡胶已获得十分广泛又重要的用途,可用作贴于皮肤或植入人体的药物释放载体,用于制造硅橡胶防噪声耳塞、硅橡胶胎头吸引器、人造血管、鼓膜修补片、人造气管、人造肺、人造骨、硅橡胶十二指肠管等,功效都十分理想。

2.2.2 室温硫化硅橡胶

室温硫化硅橡胶主要作为粘接密封剂、灌封材料和模具,其中用量最大的是建筑及装饰市场的密封剂(俗称“玻璃胶”),主要用于如玻璃幕墙以及高层建筑等新型建筑形式的粘接密封。在发达国家,有机硅密封剂的用量近几年大多保持了 10% 以上的年增长速度。据统计资料显示,我国 2000 年有机硅密封胶的消耗量达 5 万 t 以上,以年均 20%~30% 的速度增长。其中硅酮建筑密封胶国内的市场大部分被国外的道康宁公司、GE 公司等占据。

近年来,随着技术水平的提高和市场需求的扩大,硅酮密封胶生产迅猛发展,已形成浙江、广东两

大硅酮密封胶生产基地。随着有机硅行业的技术进步,国产硅酮结构胶的质量有了大幅提高,再加上国产结构胶的价格比进口胶低得多,使得国产胶在性能价格比上占有绝对的优势。另一方面,国内厂家供货及时,并能为用户提供快捷、周到的服务,国产品牌几年来使用效果良好,赢得了越来越多的用户,国产结构胶的市场占有率已从几年前的 10% 上升到了 50% 以上。

3 存在问题及发展建议

3.1 氟橡胶

尽管国产氟橡胶质量与国外产品的差距在逐渐缩小,但国内在产品的品种、应用方面尚存在较大差距,特别是加工应用技术的落后严重制约了氟橡胶工业的发展,其主要原因是:一方面国产生胶越来越多地挤进国际市场,另一方面中国的氟橡胶使用大户,如汽车工业等大量进口混炼胶和氟橡胶制品。

国内的氟橡胶行业对这些问题已有充分的认识,采取了一些应对措施,近年来在新建的氟橡胶生产装置工艺提高和稳定生产的基础上,加大了科研开发力度,在提高生胶质量的同时应用研究也取得初步成效。

(1) 针对产品品种少、加工手段落后的现状,加大新产品开发力度。

杜邦公司拥有 30 多个不同品种的氟橡胶,除固态胶品种外,还开发出液体品种。我国目前氟橡胶品种不到 10 个,高氟含量氟橡胶、耐低温氟橡胶和直接用过氧化物硫化的胶种还仅有试制品,氟橡胶新产品如偏氟乙烯系橡胶、磷腈氟橡胶、不需二段硫化的氟橡胶和用于半导体工业的高纯氟橡胶也还未有正式产品,这使得加工应用的推广在一定程度上受到限制。在国外,这些产品在 20 世纪八九十年代就已经商品化了。在应用方面,国内主要还停在高中黏度胶种上,宽分子量胶应用量不多,基本上是采用模压加工,制品难以稳定,生产效率低。而国外低门尼黏度氟橡胶应用十分广泛,基本采用注射成型,制品性能稳定,生产效率高。

目前国内企业已加大了科研开发的力度。如晨光化工研究院利用该院有机氟单体品种齐全、聚合控制手段先进的优势,新开发了三元高氟含量氟橡胶、耐溶剂性能优异的低门尼黏度氟橡胶、低黏度不粘辊氟橡胶和液体氟橡胶等品种,在满足军工用户需要的同时,也得到了国内外客商的认可,部分牌号产品性能全面达到国外同类产品先进水平,连续 4

年出口量以成倍的速度增长。

(2) 加强应用产品研究,努力形成配套供货优势。

国外既卖生胶,又有混炼胶或母炼胶的供应市场,并可根据用户的需求提供不同配方的胶种,品级相当多,用户使用也十分方便。目前我国生产企业多是供应生胶,应用研究开展较少,预混胶种类单调且水平不高,母炼胶质量与国外产品尚有差距,加之国内还没有具有一定技术水平和一定规模的配合胶生产专业厂家,难以形成配套供货的竞争优势。这在相当程度上影响了氟橡胶的应用,也制约着氟橡胶的出口,特别是制约向加工手段不发达的发展中国家出口氟橡胶。

为此,晨光化工研究院开展了预混胶、母炼胶等系列产品的研制工作,取得了阶段性成果,最近开发的预混胶主要技术指标与国外同类产品相当,已出口国外。在此基础上,该院进一步加强产品的应用研究,开发混炼胶和母炼胶系列品种、牌号,以生胶、混炼胶、母炼胶及助剂配套销售的形式向用户供货,并根据实际需求有针对性地改进配方。

(3) 加强技术服务和技术合作,积极开展应用配方研究。

氟橡胶配方研究主要停留在普通配方研究上,企业检验氟橡胶质量的标准仍以传统的 3# 硫化剂硫化胶性能为准,有些用户如大众汽车制造公司、通用汽车制造公司等因检测不符合要求而不能使用国产胶,这在很大程度上不是生胶的问题,而是配方落后的原因。

对此,晨光化工研究院一方面补充和完善了氟橡胶检验标准,另一方面,加强了国内外的技术交流合作,通过各种方式开展应用研究,对氟橡胶应用于涂料工业、汽车工业等进行了探索,为进一步与使用单位共同开发应用配方,特别是汽车用氟橡胶制品的硫化配方奠定了基础。

氟橡胶是具有广阔市场前景的高新技术产品,目前国内 3 个生产厂家都致力于氟橡胶的生产和开发,日本大金公司(Daikin)在常熟投资建设的氟聚合物基地项目也开始启动,其中包括氟橡胶项目;浙江巨化股份有限公司、山东东岳化工股份有限公司等企业已计划投资建设氟橡胶装置。由于国内应用加工技术的限制,目前我国氟橡胶实际生产能力已经超出市场需求。我们要发展氟橡胶,更要提高现有生产企业技术水平和产品质量,开发新的品种和混炼胶、母炼胶等系列产品。政府要对企业进行正确

(下转第 8 页)

95%^[10],而且为焦化汽油的利用找到了较好的出路,有较高的经济效益。此外,柴油加氢副产的石脑油也是优质的催化重整原料,其芳烃含量高于直馏石脑油,如武汉石油化工厂的柴油加氢石脑油芳烃潜含量高达 70%。但产量很少,一般为装置加工量的 1.5% 左右。

4 结论

(1) 增加催化重整汽油的比例,改善汽油组分结构,生产符合环保要求的清洁汽油;同时为石油化工提供 BTX 原料,满足下游产品 PTA 等的增长需要;为加氢工艺的发展提供大量廉价氢源,是我国迫切发展催化重整的主要目的。

(2) 针对以石脑油为原料的催化重整与乙烯工业争夺资源,石脑油短缺将制约我国催化重整发展的问题,应当分别优化乙烯和催化重整的原料,扩大乙烯和催化重整的原料来源,按照“宜烯则烯,宜芳则芳”的原则,合理配置、优化利用石油化工资源,实现效益最大化。

(3) 催化重整装置的原料除直馏石脑油外,裂解汽油芳烃抽余油是十分理想的重整原料,各种加氢装置生产的石脑油和经加氢后的焦化石脑油这些炼厂的低值油品也都可以作为催化重整原料。

(4) 汽油中的芳烃特别是苯可以引发癌症,也会

使汽车尾气中的挥发性有机化合物(VOC)、NO_x和 CO 等含量增加。未来清洁汽油的生产,除了限制硫含量外,在提高汽油辛烷值的基础上,对汽油的烯烃、苯和芳烃含量提出了更加苛刻的极限要求。我国调和油品中除了相应地增加烷基化油和异构化油之外,应当对生产汽油组分的催化重整装置进行苯含量的控制;开发先进的降苯工艺,以求生产出无苯低芳烃的高辛烷值汽油。在发展我国重整工艺过程中还应及时掌握国外重整工艺技术现状与发展趋势,充分吸收国外的先进经验,不断提高我国催化重整工业的技术水平。

参考文献

- [1] 白雪松,陆永康.[J].化工技术经济,2004,22(8):28-30.
- [2] 胡德铭.[J].当代石油石化,2002,10(9):16-19.
- [3] 陆贻珠.[J].中国化工信息,2004,11:6-7.
- [4] 张德义.[J].当代石油石化,2004,12(3):1-8.
- [5] 余皎.[J].化工技术经济,2004,22(8):25-27.
- [6] 杨上明.[J].当代石油石化,2003,11(4):17-21.
- [7] 胡德铭.[J].中国石油化工科技信息指南,2004,下卷:11-18.
- [8] 胡志海,石玉林,熊震霖,等.[J].石油炼制与化工,2001,32(4):1-4.
- [9] 王晓璐.[J].石油炼制与化工,2000,31(2):13-16.
- [10] 李永安,黄国弘,单青松.[J].石油炼制与化工,2000,31(11):15-17. ■

(上接第 4 页)

引导并加强氟橡胶发展战略研究,加强宏观调控力度,对发展通用型氟橡胶要适度降温,避免造成恶性竞争的不良局面。同时在政策上要向技术水平高、基础条件好的科研单位、生产企业倾斜,对其开展应用研究以及建立配合胶专业厂家应采取鼓励扶持的政策,促进我国民族氟橡胶产业尽快成长壮大。

3.2 硅橡胶

3.2.1 热硫化硅橡胶

世界上发达国家的硅橡胶产量及消费量都已达到了很高的水平。虽然我国近几年来在 HTV 的生产技术和生产能力方面有了很大的提高,已有一些硅橡胶的生产技术和产品进入了国际市场。但我国的硅橡胶工业与国际先进水平相比,仍有不小的差距。因此,开发和建立较大的具有经济规模的热硫化硅橡胶生胶及混炼胶装置,开发混炼胶系列品种特别是高品质品种,对于改变我国混炼胶在产量和品种上都要依赖国外的现状,促进我国有机硅及其相关行业技术进步有着十分重要的意义。

3.2.2 室温硫化硅橡胶

以单组分密封胶为例,由于无序的市场竞争,大多数生产厂家为了降低成本,采用价格较低的回收料作为主要原料,所采用的交联剂也大多为一些小厂的产品,质量不稳定,从而造成最终产品的整体质量下降,性能受到影响。高性能的密封胶主要使用的还是进口和进口分装产品。

高性能建筑密封胶和加成型硅橡胶是研发热点。建筑密封胶的研究重点在于提高表干时间、硫化时间及与基材的粘接性。同时应实现连续化生产,克服间歇式配胶工艺存在的生产稳定性较差,损耗较大,功效不高等缺点。

用于其他特种用途的硅橡胶,如阻燃硅橡胶灌封料、高阻尼硅橡胶、高耐蚀高抗撕硅橡胶、抗电磁干扰硅橡胶、耐高温(350℃以上)硅橡胶等,虽然总的需求量不是很大,但对我国的国防建设和尖端科技以及国民经济的发展都有着不可替代的作用,这些也需要我们下大力气去开发研究。■