

国内环保橡胶油及环保充油丁苯橡胶的生产与应用现状

朱江涛

(中华化学工业有限公司, 江苏 南通 226009)

摘要:介绍国内环保橡胶油的使用情况及其对应的环保充油丁苯橡胶(SBR)的生产现状与性能特点。能够替代芳烃油(DAE)的环保橡胶油有经处理的DAE(TDAE)、残余芳烃抽提物(RAE)、环烷油和重环烷油(HNAP)等,主要来源以进口为主。填充TDAE的SBR1723和填充RAE的SBR1783可替代SBR1712;填充TDAE的SBR1739可替代SBR1721,填充HNAP的SBR1763可替代填充TDAE的SBR1723,除SBR1783外其他牌号的乳聚充油SBR均已实现国产化;市场常见国产溶聚SBR(SSBR)有SSBR2564S,SSBR2430和SSBR4430等,其中SSBR2430和SSBR4430为端基改性产品。

关键词:环保橡胶油;丁苯橡胶;绿色轮胎

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ333.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2015)12-0711-09

引起行业广泛关注的《绿色轮胎技术规范》(XXZB/LT-102—2014)已于2014年3月1日发布实施。在规范绿色轮胎原材料使用时,要求使用环保、无毒无害符合欧盟REACH法规的原料,规定高芳烃油(DAE)、丁苯橡胶(SBR)1712和SBR1721不应在国内子午线轮胎配方中使用。

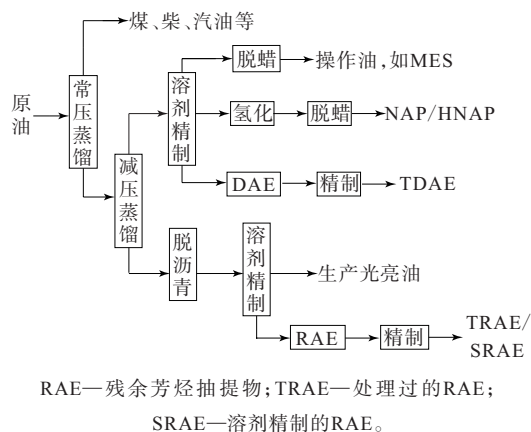
已于2010年1月1日实施的欧盟REACH法规明确规定,当油品中的苯并(a)芘(BaP)含量大于 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或所列出的8种多环芳烃(PAHs)含量之和大于 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,则该油品不能投放市场和用于轮胎或轮胎部件的生产。在实际操作中按英国石油学会IP 346标准测得的多环芳族化合物(PCA)萃取物质量分数小于0.03的油品也被认为是符合REACH法规的,但前提条件是每6个月要提供BaP和8种PAHs含量符合要求的证明。

根据REACH法规,符合要求的油品有经处理的DAE(Treated DAE,简称TDAE)、中度溶剂抽提油(Mild Extraction Solvate,简称MES)、环烷油(Naphthenic Oil,简称NAP)、重环烷油(Heavy Naphthenic Oil,简称HNAP)等。现将市场常见的符合REACH法规要求的橡胶油即环保橡胶油的使用情况及其对应的环保充油SBR的生产现状与性能特点介绍如下。

1 环保橡胶油

1.1 橡胶油生产工艺

橡胶配方中的软化剂和合成橡胶用填充油目前主要使用石油系产品,各种石油系橡胶油的生产流程及相关性如图1所示。



RAE—残余芳烃抽提物;TRAЕ—处理过的RAE;
SRAE—溶剂精制的RAE。

图1 橡胶油的生产工艺路线

1.2 TDAE

早在2005年,德国汉胜-罗圣泰(H&R)集团率先在我国推广介绍环保油产品,牌号为Vivatec 500的TDAE是其主打产品,几乎成为其他公司在推广环保油产品时的参比油。

目前国内市场上大家认可的TDAE主要来自

作者简介:朱江涛(1970—),男,江苏靖江人,中华化学工业有限公司高级工程师,学士,主要从事行业资讯以及丁苯橡胶的技术服务。

进口产品。除H&R集团推出产自德国的Vivatesc 500外,其在泰国建有分厂,生产牌号为Vivatesc 400的TDAE;泰国石化IRPC公司也推出了TDAE,但未给出牌号,使用时习惯以公司名,即IRPC作为其牌号,以示区别;西班牙Repsol石油公司推出了牌号为Extensoil 1996的TDAE;俄罗斯树脂工业控股公司(Resin Industry Holding Company)推出了牌号为Norman 346的TDAE,按油品粘度又细分为LV和MV两个牌号,后Total公司收购俄罗斯位于Orgkhim工厂,现以“TD346”牌号在市场推广;波兰Lotos公司推出了牌号为Quantilus T50的TDAE;日本NOC公司也推出了TDAE,但未给出牌号。

2010年前后国内众多油品厂家看好环保油市场潜力,也纷纷开发TDAE系列环保油,如长三角

地区有苏州久泰、无锡艾润德、常熟美湖及上海绿菱等厂家在REACH法规实施之初就着手开发过TDAE。济南炼油厂利用其技术优势,于2010年11月开发出规模为 $3\text{万t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的环保芳烃橡胶油,该装置采用ARE工艺,即以该公司润滑油的抽出液为原料,采用选择性溶剂和高效填料塔抽提,将三环以上的苯环抽提掉而保留一环和两环的芳烃成分,据介绍其工艺属TDAE工艺。该厂推出的产品按粘度划分有两个牌号(200[#]和150[#]),芳烃、环烷烃和链烷烃中碳原子数占碳原子总数的比例(CA, CN和CP)分别为20%,40%和40%。2011年2月齐鲁石化SBR厂采用该油品生产出SBR1723。

市场各进口TDAE油品的主要性能指标如表1所示。

表1 TDAE油品的主要性能指标

项 目	DAE			TDAE				
牌 号	—	V500	V400	—	—	Extensoil 1996	TD 346	T50
生产厂家	—	H&R	H&R	IRPC	NOC	Repsol	RIHC	Lotos
密度(15℃)/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.002	0.942	0.950	0.961	0.957	0.948	0.93~0.97	0.952
闪点/℃	240	271	284.6	254	276	272	>220	284
倾点/℃	27	24	27	39	10	39	<30	24
折光指数(20℃)	1.566	1.528	1.530	1.535	—	1.528	1.520~1.540	1.529
运动粘度(100℃)/($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	30	19.60	19.46	25.06	25.40	17.11	16~23	24.4
VGC常数	~0.970	0.887	0.891	0.900	0.895	—	0.899±0.026	0.880
苯胺点/℃	50	70.8	71.7	69.6	70.9	75.7	64~72	69.8
硫质量分数	0.04	0.009	0.035 8	0.036 4	0.032 1	0.031	0.03	0.026
玻璃化温度(T_g)/℃	-40	~-50	—	—	—	—	-42~-50	—
碳原子所占比例/%								
C_A	43	25	27	28	28	28	>25	22.5
C_N	31	31	29	39	29	31	—	22.3
C_P	26	44	44	33	43	41	—	55.2

1.2.1 密度

密度是橡胶油的重要指标,相同粘度的软化剂其密度高的芳香烃含量高。从表1可以看出,TDAE的密度均比DAE低,也可从一个侧面说明TDAE被处理的是密度相对高的多环芳烃成分。

1.2.2 闪点

TDAE油品的闪点均比普通DAE高,说明TDAE可挥发性的小分子含量少,在混炼车间造成的可挥发性烟气将降低,对混炼车间空气质量的改善有所帮助,从改善操作环境的角度来看TDAE被称为环保油也不为过。

1.2.3 粘度

粘度是橡胶油的主要指标,SBR等不饱和橡

胶在加工时,除特别要求低温性能的橡胶制品需采用低粘度软化剂外,对其他制品只要工艺条件允许采用较高粘度的软化剂对加工与产品质量均有好处。Nynas公司的Marika Rangstedt等研究认为,油品的粘度与其 T_g 有很好的相关性,随着粘度的增大, T_g 也相应升高。同时粘度还表示油品的可泵送力,当油品的粘度低时有利于管道输送。从表1可以看出,H&R和Repsol两家公司的油品粘度低,其他油品与普通DAE接近。

1.2.4 VGC常数

VGC常数是油品的一个重要指标,与油品的组成有直接关系,通过它可估计软化剂的碳组成及对橡胶加工性能的影响(见表2)。

表2 VGC常数对胶料性能的影响

项 目	链烷类	环烷类	芳香烃
VGC常数	0.790~0.849	0.850~0.899	>0.900
加工难易	稍困难	良好	极好
耐污染性	极好	良好	不良
低温性能	极好	良好	尚可
生热性	极低	低	稍高
蒸发损失	无	无	无
弹性	极好	良好	尚可
300%定伸应力	良好	良好	良好
硬度	良好	良好	良好
配合量(通用胶种)	少量	多量	极多量
稳定性	极好	良好	尚可
硫化速度	慢	中	快

从表2也可以预测,与DAE相比TDAE对应胶料的弹性和生热性能会有所改善,但TDAE在配方中的最大用量会比DAE少。

1.2.5 苯胺点

苯胺点是橡胶油与苯胺完全相溶解时的最低

温度,根据橡胶油的苯胺点可粗略地判断油品的芳香烃含量,苯胺点愈低则芳香烃含量愈高。从表1看TDAE的苯胺点比DAE都要高。

1.2.6 碳型分布

从碳型分布看,一般认为当CA与CN之和大于55%即CP小于45%时,该橡胶油与通用橡胶的相容性较好。从表1数据推测,市场上常见TDAE除产自波兰的Lotos T50外,其余产品均与SBR、顺丁橡胶(BR)和天然橡胶(NR)等通用橡胶的相容性较好。

1.3 MES

MES为石蜡基馏分经溶剂中度精制或中度加氢精制而成,其饱和度较高,芳烃所占比例低,生产成本也较高^[1]。道达尔、壳牌和Nynas等公司均有此产品(见表3)。

从表3可见,MES碳型分布中CA仅为12%,

表3 MES和RAE油品的主要性能指标

项 目	DAE	MES		RAE	
牌号	—	Plaxolene MS	Catenex SNR	Flavex 595	Plaxolene 50
生产厂家	—	Total	Shell	Shell	Total
密度(15℃)/(Mg·m ⁻³)	1.002	0.911	0.909	0.965	0.993
闪点/℃	240	—	230	290	—
倾点/℃	27	—	-6	33	—
折光指数(20℃)	1.566	—	—	1.55	—
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	30	14.5	14	49	72.5
VGC常数	~0.97	—	—	~0.916	—
苯胺点/℃	50	94	93	82	60
硫质量分数	0.04	0.016	0.002	0.03	0.039
T _g /℃	-40	—	-61	-45	—
碳原子所占比例/%					
C _A	43	12	12	30	34
C _N	31	33	30	25	36
C _P	24	55	58	45	30

而C_P高达55%以上,相应的苯胺点也高,推测其与通用橡胶的相容性不如TDAE和DAE。在国内用MES作轮胎软化剂的也少有耳闻。

1.4 RAE

RAE是原油常压蒸馏的釜底油经真空蒸馏的残余油再经脱沥青、溶剂抽提所得的产品。通过色谱/质谱(GC/MS)联用测试法,RAE可以满足BaP含量小于1 mg·kg⁻¹且所列出的8种PAHs含量之和小于10 mg·kg⁻¹的REACH法规要求。而IP 346方法不适合测其PCA含量,因二甲亚砜(DMSO)无法将RAE分离成两相。欧盟REACH法

规指出,对IP 346不适用的油品必须使用有丝分裂指数(MI)方法,即诱变指数(AMES)方法测试,欧洲石油化工协会确定RAE的MI小于0.4,自2010年12月1日起,所有RAE必须检测该参数^[1]。另外厂家还开发了TRAЕ以应对更严格的法规。

国内有部分轮胎客户在使用RAE时因其粘度高,油品厂家建议在给密炼机泵送油时,油品的加热温度要比普通DAE高15℃左右。

从表1和3可以看出,壳牌公司的Flavex 595和道达尔公司的Plaxolene 50的CA分别为30%和34%,高于H&R公司的V500对应值。

1.5 NAP和HNAP

Nynas公司是NAP和HNAP进口来源的代表,据介绍,为适应汽车等工业的发展,润滑油生产技术已从最初的第1代发展到第4代,高成本低性能的第1代润滑油技术将被淘汰,而以上提到的DAE,RAE,TDAE,TRA E和MES的原料均来自

第1代润滑油的副产品,它们将面临无米之炊的困境。NAP和HNAP因油源有保证而将在橡胶行业显示其货源优势。

目前Nynas公司牌号为8450和820的NAP已获客户认可,并有部分轮胎企业客户在使用。市场上NAP和HNAP及调和油的主要性能指标见表4。

表4 NAP和HNAP及调和油的主要性能指标

项 目	DAE	HNAP			NAP			调和油
牌号	—	中芳烃	ZL-2	NAP-10	Nytex 4700	Nytex 8450	Nytex 820	V700
生产厂家	—	辽河石化	中海油	克拉玛依	Nynas	Nynas	Nynas	H&R
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)								
15 $^{\circ}\text{C}$	1.002	—	0.952	—	0.940	0.940	0.924	0.950
20 $^{\circ}\text{C}$	—	0.943	—	0.923	—	—	—	—
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	240	220	222	228	220	222	—	250
倾点/ $^{\circ}\text{C}$	27	17(凝点)	-9	-8	-15	-6	—	0
折光指数(20 $^{\circ}\text{C}$)	1.566	1.517	1.517	1.528	—	1.513	—	1.524
运动粘度(100 $^{\circ}\text{C}$)/($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	30	18.82	19.96	20.3	28	15.9	18.5	30.04
VGC常数	~0.97	0.87	0.883	0.847	0.886	0.872	0.856	—
苯胺点/ $^{\circ}\text{C}$	50	83	82	—	90	82	96	87.1
硫质量分数	0.04	—	0.002	—	0.004	0.000 4	—	—
$T_g/^{\circ}\text{C}$	-40	—	—	—	-60	—	—	—
碳原子所占比例/%								
C_A	43	13.2	12.5	10.3	15	14	15	21
C_N	31	43.8	53	45.9	36	43	34	35
C_P	26	43	34.5	44.1	49	43	51	44

国内新疆克拉玛依石化公司的NAP在行业知名度高,其NAP可做到无色,从另一层面也说明其 C_A 甚至可低至零,对无色透明的NAP,可用于丁基橡胶(IIR)和三元乙丙橡胶(EPDM)等配方中。为满足NAP在轮胎企业中的应用,新疆克拉玛依石化公司开发出 C_A 在10%左右的NAP,在满足REACH法规的同时也提高了与NR,SBR和BR的相容性。中国石油辽河石化公司利用其原料丰富的优势,以环烷基馏分为原料,采用特殊工艺对多环芳烃进行脱除,开发出中芳烃环烷油和高芳烃环烷油。从表4可以看出,辽河石化公司的中芳烃环烷油的碳型分布与Nynas公司的8450非常相近。中海油(滨州)沥青股份有限公司也是利用其原料优势,通过对DAE进行处理生产出环保油,当初在推广其产品时将其命名为TDAE,从工艺的角度来看其命名有依据,通过碳型分布结果看出,其与H&R公司的TDAE V500在成分上有差异,根据油品的成分将其归类为HNAP。中海油在国产NAP系列产品厂家中的推广力度大,市场占有率高,

该油品在合成橡胶企业和轮胎企业均有使用。

从表4列出的6个牌号环烷基油品碳型分布看HNAP与NAP间性能差异不大,推测可互换使用。

1.6 其他

调和油Vivatec 700是由H&R公司针对轮胎企业开发的环保油,其价格与Vivatec 500相比有明显优势。

2009年河南油田精蜡厂开发出环保型橡胶填充油,专利申请已获批准,细分属于何种类型的油品不详。济南市天源化工有限公司也开发出TY-18型橡胶软化剂。

长春大成实业集团有限公司开发出植物基环保型橡胶油,凌新龙等^[2]对其进行研究发现该环保油是一种邻苯二甲酸酯类化合物,不含欧盟REACH法规中关于多环芳烃的8种有害物质。目前轮胎行业未见批量使用的公开报道。

2 环保SBR

早期一说到环保SBR,通常是指生胶中的N-

亚硝基或可能产生亚硝基化合物成分低的产品。早在1988年1月就生效的德国《危险物质技术规则》(TRG 552)规定了12种N-亚硝胺化合物为禁用品。产品经检测能够满足德国TRG 552规定的即认为是环保产品。中华化学工业有限公司(简称中华化学)较早在国内推出的充油SBR1712E即属于该性质的产品(近几年兰州石化和吉林石化公司推出的SBR1502E和SBR1500E也是属于此概念的环保产品)。

随着人们对充油胶的认识和新法规的出现,低稠环芳烃含量的充油SBR作为环保胶的概念已逐渐深入人心,且REACH法规已经涵盖亚硝胺含量及重金属含量限制规定。2011年1月国际合成橡胶协会(IISRP)对最新出现的非标签油(即不需要用特定的图片标示为有毒、有害物质的油品)所填充的SBR即环保SBR进行了命名规范,增加了3大系列近30种新牌号(见表5)。

目前国产环保充油乳聚SBR(ESBR)市场

表5 IISRP无标签充油SBR牌号

油品种类	注释	T_g 范围	
		中 T_g	高 T_g
1700系列			
TDAE ,无标签	EU-IISRP确认	1723 (结合苯乙烯质量分数为0.235)	1739 (结合苯乙烯质量分数为0.40)
MES, 无标签	EU-IISRP确认	1732 (结合苯乙烯质量分数为0.235)	1740 (结合苯乙烯质量分数为0.40)
HNAP黑色 (3200 SUS根据IISRP规格)	2010年确定	1753 (结合苯乙烯质量分数为0.235) 1756 (结合苯乙烯质量分数为0.315)	1759 (结合苯乙烯质量分数为0.40)
HNAP黑色 (2000 SUS根据IISRP规格)	2010年确定	1763 (结合苯乙烯质量分数为0.235) 1766 (结合苯乙烯质量分数为0.315)	1769 (结合苯乙烯质量分数为0.40)
NAP	1700~1799	1778 (结合苯乙烯质量分数为0.235)	1779如或有需要时
RAE	2008年IISRP确认	1783	1789
TRAЕ或SRAE	2010年确认	1793如或有需要时	1799如或有需要时
DAE, 有标签	—	1712 (结合苯乙烯质量分数为0.235)	1721 (结合苯乙烯质量分数为0.40)
1600系列			
TDAE	2011年确认	1640	1649
NAP	2011年确认	1660	1669
RAE	2011年确认	1680	1689
1800系列			
TDAE	2011年确认	1840	1849
NAP	2011年确认	1860	1869
RAE	2011年确认	1890	1889

常见牌号有SBR1723, SBR1739, SBR1763和SBR1778等, 国产充油溶聚SBR(SSBR)市场常见牌号有SSBR2564S, SSBR2557T, SSBR2430和SSBR4430等, 业内对常见的环保充油SBR性能进行了研究, 现总结如下。

2.1 填充NAP的充油SBR1778

1998年中华化学开发的SBR1778产品投放市场, 其技术来源于台橡股份有限公司(TSRC)。2000年4月齐鲁石化合成橡胶厂试产成功SBR1778。2011年9月, 中国石油化工研究院自主开发的环保型SBR1778E在兰州石化合成橡胶厂10万t·a⁻¹装置上成功实现工业化生产。陈文娜等^[3]对齐鲁石化、中华化学及日本产SBR1778进行了对比研究, 发现三者基本性能相当, 其下游用户青

岛双星鞋业股份有限公司将其与SBR1502进行对比, 结果显示SBR1502/SBR1778硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度分别为4.0/5.4 MPa, 10.6/12.4 MPa, 560%/496%, 24%/24%和61/36 kN·m⁻¹, 研究发现SBR1778可以替代SBR1502使用。

与SBR1712一样, SBR1778具有加工性能好、生热低、低温屈挠性能好等优点, 可广泛用于轮胎、胶鞋、胶管和胶带等行业, 鉴于其颜色浅更适合做高档彩色鞋和彩色轮胎(胎侧部位)。但由于其与SBR1712相比无成本优势, 部分对颜色无特别要求的用户出于成本考虑宁可选用SBR1712。目前SBR1778的市场容量不大, 中华化学已不再生产SBR1778, 齐鲁石化公司生产量也不大。值

得一提的是,当初国内生产SBR1778时只是出于成本和性能的考虑,但因其油品中 C_A 含量低,满足REACH法规要求,近两年有兰州石化为客户定制生产SBR1778的报道。

2.2 填充TDAE的充油SBR1723

在REACH法规实施之前SBR1712是使用最广泛的充油SBR,由于其加工性能和耐磨性能好、成本低等优势,其在轮胎的胎面和胎侧等部位使用也很广泛,在胶鞋、输送带、普通胶管及其他橡胶制品中的使用也较普遍。SBR1723是SBR1712的环保型替代品,是目前国内使用最广泛的环保充油胶。

SBR1723与SBR1712最大的差异是所填充的油品不同。赵平等^[4]对二者在胎面胶中的应用进行了对比试验,结果表明:TDAE用于高填充的轿车轮胎胎面胶时,随着补强剂作用增强,油料所造成的差异被减弱;当炭黑被部分白炭黑替代后,胶料抗湿滑性能提高,滚动阻力和生热性能改善。

2005年申华化学开始生产并在市场推广SBR1723。齐鲁石化公司于2005年着手研发SBR1723,2007年开展中试,2009年进行批量生产。2009年5月南京扬子石化金浦橡胶有限公司也进行了SBR1723试生产。普利司通(惠州)合成橡胶有限公司于2009年上半年生产出SBR1723。目前国内其他SBR企业也在尝试生产SBR1723。

2.3 填充TDAE的充油SBR1739

SBR1721与SBR1712相比,共同点是二者的充油量均为37.5份,不同之处主要是结合苯乙烯含量不同,前者结合苯乙烯质量分数为0.40,后者为0.235,结合苯乙烯含量增加最明显的变化是滚动阻力增加和抗湿滑性能提高,SBR1721常被用于赛车轮胎,冬季轮胎也有使用。

SBR1739是符合REACH法规的SBR1721替代品。SBR1721~SBR1739胶料性能的变化规律与SBR1712~SBR1723胶料一致,申华化学对SBR1721和SBR1739的性能进行了对比研究^[5]。

2007年9月申华化学开始试制SBR1739,后陆续批量生产。目前国内第2家已批量生产的厂家是普利司通(惠州)合成橡胶有限公司。

2.4 填充HNAP的充油SBR1763

初期根据2008年7月IISRP在东京召开的年会

纪要对填充HNAP的充油SBR暂命名为SBR1762,2011年更名为SBR1763。申华化学通过对SBR1763的基本性能进行研究发现,SBR1763可以替代SBR1723使用^[6]。王玉海等^[7]对SBR1763在胎面胶配方中的应用进行研究发现,SBR1763的理化分析结果和Bay质子测试结果均达到了欧盟环保要求;SBR1763胶料的硫化速度和综合物理性能与SBR1723胶料相比无明显差异,但大配合试验结果表明SBR1763生胶门尼粘度较高,混炼胶分散性相对较差,硫化胶的滚动阻力和生热较高;采用SBR1763生产的成品轮胎和采用SBR1723生产的成品轮胎高速性能和耐久性能基本无差异,能够满足轮胎使用需求,生产成本大幅下降。

2009年11月申华化学为解决当时TDAE供应紧张的局面而开发并生产出SBR1763。2012年12月中国石油化工研究院与兰州石化公司联合开发出环保SBR1723N,即SBR1763。2013年11月,吉林石化公司成功完成了SBR1763的工业化试验,填补了吉林石化公司充油胶产品的空白。

2.5 填充RAE的充油SBR1783

填充RAE的SBR1783目前国内工业化尚属空白。申华化学曾做过SBR1783小试,发现其油品的乳化性不能满足现有的乳化体系,如要生产SBR1783则需进行调整。由于SBR1783与SBR1723相比成本有优势,国内有部分轮胎客户在使用进口产品,鉴于SBR1783在国内有一定的消费市场,这里将其与申华化学的SBR1723,SBR1763和SBR1712进行性能对比试验。

试验采用GB/T 8656—1998的标准配方(橡胶100,炭黑N330 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫磺 1.75,促进剂NS 1),在152.4 mm(6英寸)开炼机上按照GB/T 8656—1998规定的操作步骤进行炼胶、硫化后,按国家或企业标准进行测试,动态粘弹谱仪(DMTA)的测试委托一知名轮胎企业进行。

4种充油胶的理化性能及相对分子质量分布如表6所示。从表6可以看出:SBR1783的有机酸含量略高,结合苯乙烯和油的含量等相当;相对分子质量及其分布结果表明4种充油胶差异不大。

4种充油胶的硫化特性测试结果如表7所示,基本物理性能对比结果如表8所示。

表6 4种充油胶的理化性能及相对分子质量分布				
项 目	SBR1712	SBR1723	SBR1763	SBR1783
有机酸质量分数	0.047 0	0.047 7	0.048 6	0.054 5
皂质量分数	0.000 8	0.000 7	0.000 8	0.000 7
结合苯乙烯				
质量分数	0.239 0	0.232 0	0.235 5	0.240 1
油质量分数	0.270 3	0.266 4	0.273 1	0.276 7
灰分质量分数	0.001 4	0.001 2	0.001 2	0.004
挥发分质量分数	0.001 5	0.001 5	0.001 5	0.003 2
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	49.0	52.5	51.9	51.8
数均相对分子质量×10 ⁻⁵	1.01	0.98	1.08	1.01
重均相对分子质量×10 ⁻⁵	4.11	4.18	4.13	3.95
相对分子质量分布指数	4.06	4.26	3.82	3.94

表7 4种充油胶的硫化特性对比				
项 目	SBR1712	SBR1723	SBR1763	SBR1783
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	51.5	53.5	54.0	53.0
$M_L/(N\cdot m)$	0.197	0.209	0.202	0.209
$M_H/(N\cdot m)$	1.610	1.671	1.619	1.560
t_{s1}/min	3.45	3.50	3.63	3.86
t_{s2}/min	4.40	4.69	4.93	4.84
t_{10}/min	3.96	4.18	4.29	4.33
t_{50}/min	6.36	6.99	7.42	7.04
t_{90}/min	11.32	12.68	13.36	12.85
$t_{90}-t_{10}/min$	7.36	8.50	9.07	8.52

从表7可以看出,3种环保充油胶的硫化速度均比普通充油SBR1712慢,其中SBR1783的硫化速度与SBR1723一致。

从表8可以看出:SBR1783硫化胶的拉伸强度

表8 4种充油胶的基本物理性能对比												
项 目	SBR1712			SBR1723			SBR1763			SBR1783		
硫化时间(145℃)/min	25	35	50	25	35	50	25	35	50	25	35	50
密度/(Mg·m ⁻³)	1.151			1.142			1.141			1.153		
邵尔A型硬度/度	62	64	66	61	63	65	61	64	65	62	64	66
100%定伸应力/MPa	1.69	2.00	2.19	1.54	1.98	2.27	1.50	2.15	2.35	1.53	1.90	1.98
300%定伸应力/MPa	8.9	10.6	11.9	8.5	11.0	13.0	8.5	12.5	13.6	7.8	10.3	11.2
拉伸强度/MPa	21.1	21.9	22.0	22.2	21.8	22.1	22.9	22.8	22.3	23.4	23.0	23.2
拉断伸长率/%	571	531	493	591	500	453	615	470	440	670	557	500
拉断永久变形/%	22	14	10	20	14	12	20	16	10	20	15	10
回弹值/%	36			35			36			34		

最大;其300%定伸应力与SBR1712和SBR1723硫化胶相当,但均低于SBR1763硫化胶;SBR1783的密度与SBR1712相当,比SBR1723和SBR1763高,这使轮胎质量略有增大,对降低轮胎油耗不利;其他性能均基本相当。橡胶材料的损耗因子(tanδ)在0℃时的数据可以表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;25℃时的tanδ可以表征胶料的干抓着性能,其值越大,干抓着性能越好;60℃时的tanδ可以表征胶料的滚动阻力(即生热性能),其值越大,油耗越高,性能越差^[8]。

硫化胶的DMTA分析结果见表9,由表9数据推测的轮胎性能如图2所示,图中性能指数以SBR1712为基础,其值越大,性能越好。

由图2可见,4种充油胶用于轮胎胎面胶中,与SBR1712相比,SBR1723和SBR1763的油耗性能(节油性)表现较好;SBR1783和SBR1712的抗湿滑性能均优于SBR1723和SBR1763;SBR1783的干抓着性能比SBR1712略差,但优于SBR1723和

表9 4种充油胶的DMTA应变扫描结果				
项 目	SBR1712	SBR1723	SBR1763	SBR1783
tanδ				
0℃	0.412	0.374	0.369	0.429
25℃	0.338	0.290	0.281	0.329
60℃	0.246	0.204	0.204	0.232
储能模量/MPa				
0℃	8.4	7.1	7.0	7.6
25℃	6.2	5.3	5.1	5.4
60℃	4.6	4.2	4.2	4.0

注:试验条件为温度范围 -70~+70℃;应变 5%;频率 10 Hz。

SBR1763。总体上SBR1783的对应性能更接近SBR1712。

采用LAT100试验机可以模拟道路条件测试橡胶耐磨性能。试验在设定的密闭条件下进行,分一般条件(侧压力 75 N,速度 6 km·h⁻¹,倾角 9°,里程 1 000 m)和苛刻条件(侧压力 75 N,速度 15 km·h⁻¹,倾角 16°,里程1 000 m)。4

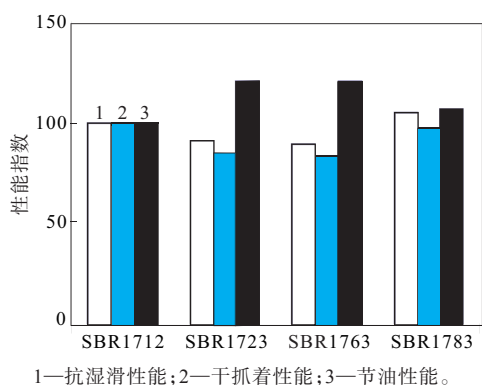
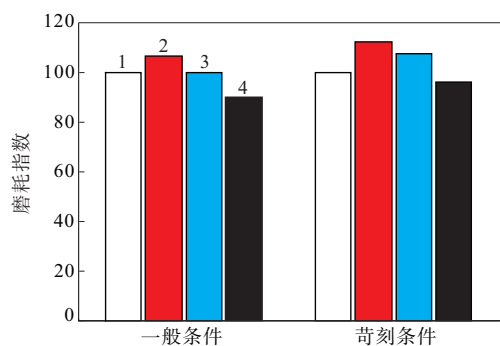


图2 4种充油胶轮胎性能

种充油胶的LAT100磨耗指数如图3所示,其值越大,耐磨性能越好。

从图3可以看出,在一般条件下,SBR1723的耐磨性能最佳,SBR1783最差,SBR1712和SBR1763几乎一致;在苛刻条件下,SBR1723的耐磨性能最佳,SBR1763次之,SBR1783最差。综合考虑,4种充油胶的耐磨性能从优到劣依次为SBR1723,SBR1763,SBR1712和SBR1783。



1—SBR1712;2—SBR1723;3—SBR1763;4—SBR1783。

图3 4种充油胶的LAT100磨耗指数

2.6 充油SSBR

2.6.1 填充NAP的SSBR2564S

目前新疆独山子石化公司是国内大陆地区唯一一家正在批量生产轮胎级充油SSBR的厂家,其引进意大利技术生产的SSBR2564S在国内已获广泛认可,2014年5月该公司承担的《环保型充油溶聚丁苯橡胶2564S工业化技术开发及在高性能轮胎中的应用研究》项目通过了中国石油验收专家组的验收。SSBR2564S填充油为新疆克拉玛依公司的NAP-10,填充量为37.5份,胶中结合苯乙烯质量分数和丁二烯单元中乙烯基质量分数典型值分别为0.25和0.64,与朗盛化学公司推出的

SSBR5025-2HM性能相仿。王志远等^[9]对两者在轮胎中的应用进行了研究,结果表明两者均可满足欧洲轮胎标签法要求(见表10)。

表10 轮胎成品试验结果

项 目	进口SSBR	国产SSBR
高速性能		
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	300	300
累计行驶里程/km	549.6	577.6
耐久性能		
累计行驶里程/km	280	270
累计行驶时间/h	59.4	59.3
标签法规试验		
湿滑等级	B	B
滚动阻力等级	C	C

2.6.2 填充TDAE的SSBR2430和SSBR4430

中国台湾地区的台橡股份有限公司先后于2012和2013年推出了填充TDAE的SSBR2430和SSBR4430,两者均为端基改性产品,对提高SSBR与填料间的相互作用力及改善填料分散性有较大帮助,与非改性SSBR相比可进一步降低胶料的生热和滚动阻力。SSBR2430和SSBR4430的微观特性如表11所示。

表11 SSBR2430和SSBR4430的微观特性

项 目	SSBR2430	SSBR4430
改性剂特点	针对白炭黑、炭黑多官能团端基改性	针对白炭黑、炭黑多官能团端基改性
生产工艺类型	间歇式	间歇式
填充油类型	TDAE(37.5份)	TDAE(37.5份)
结合苯乙烯质量分数	0.255	0.40
乙烯基质量分数	0.63	0.55
$T_g/^\circ\text{C}$	-30	-26
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^\circ\text{C}$]	56	67

2.6.3 其他SSBR

2013年11月独山子石化公司填充TDAE的SSBR2557-TH通过了独山子石化公司研究院测试评价,目前处于推广阶段。

国内大陆地区其他合成橡胶厂也在开发轮胎级SSBR产品,国内其他合成橡胶厂也在开发轮胎级SSBR产品,如燕山石化公司在开发SSBR2535和SSBR2636等充油SSBR产品,工业化装置在建设中。巴陵石化公司对现有SBS装置进行改造而成的SSBR装置也在建设中,产品规模为3万t·a⁻¹,

2014年7月试产。2012年前后北京橡胶工业研究院的张新军等^[10]对其高乙烯中试产品性能进行了研究,结构参数见表12,结果表明硫化胶的物理性能和动态力学性能较好,可用于高性能轿车子午线轮胎胎面胶中。

表12 高乙烯基SSBR的结构参数

项 目	国产	进口
苯乙烯质量分数	0.272	0.258
1,2-聚丁二烯质量分数	0.617	0.650
顺式1,4-聚丁二烯质量分数	0.065	0.083
反式1,4-聚丁二烯质量分数	0.319	0.267
数均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	29.3	35.3
重均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	46.0	62.9
相对分子质量分布指数	1.57	1.78
充油质量分数	0.263 4	0.283 2
充油品种	RAE	TDAE

2.7 其他

2011年6月,吉林石化公司开发的环保型充油SBR1739N技术成功通过专家组验收,按IISRP命名规则,该产品对应牌号为SBR1769。几乎同期,兰州石化公司也试产成功SBR1769E,为其环保型SBR产品家族增添“新丁”。

3 结语

环保橡胶油的种类较多,国内环保油主流仍是进口TDAE油源,开发自主品牌的环保油是当务之急。在技术层面上要关注油源的稳定性以及油品中与成分相关的VGC常数、苯胺点和碳型分布,使之尽可能与普通DAE指标接近,且成本上要比进口油源有优势。

环保胶的概念已从最初的亚硝基含量和重金属含量的环保化扩展到当前对稠环芳烃含量

的控制上,目前国产环保充油ESBR如SBR1723, SBR1763和SBR1739等可满足REACH法规和《绿色轮胎技术规范》的基本环保要求。国内ESBR企业应打破传统思路开发出化学改性产品、共沉产品等,以满足高等级的绿色轮胎技术要求。

SSBR改性是SSBR技术发展和研究热点。目前大陆地区所生产的轮胎级SSBR为通用级产品,与国外先进技术相比还有差距,建议可采用合成橡胶企业、轮胎企业和科研院校三方之间的合作模式,尽快推出高端SSBR产品投放市场。

参考文献:

- [1] 张新军,牟守勇,吴琴红,等. 石油系橡胶油对丁苯胶性能的影响(一)[J]. 橡胶科技市场,2012,10(4):14-20.
- [2] 凌新龙,罗俊,邹黎明,等. 植物基环保型橡胶油的制备及表征[J]. 合成橡胶工业,2014,37(1):27-28.
- [3] 陈文娜,张红兵. 齐鲁充油丁苯胶SBR1778的应用及市场开发[J]. 齐鲁石油化工,2003,31(4):305-307.
- [4] 赵平,谢其诚,李文东,等. 环保芳烃油对充油SBR性能的影响[A]. 第14届中国轮胎技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部,2006:346-353.
- [5] 朱江涛,刘玉良. SBR1739和SBR1721性能对比的研究[J]. 轮胎工业,2009,29(10):612-614.
- [6] 朱江涛,刘玉良. SBR1762与SBR1723性能的对比[J]. 橡胶工业,2010,57(10):598-601.
- [7] 王玉海,王伟,闫双城. SBR1762在轿车轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2011,31(1):32-35.
- [8] 马维德,李花婷,李志刚,等. SBR1721与SBR1712的性能对比研究[J]. 轮胎工业,2003,23(5):277-281.
- [9] 王志远,魏静勋,罗吉良,等. 国产与进口溶聚丁苯橡胶在高性能轿车轮胎胎面胶中的应用对比[J]. 轮胎工业,2012,32(12):735.
- [10] 张新军,陈名行,陈瑞军,等. 国产高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2013,33(4):221-224.

2014年国际橡胶会议(北京)论文

轮胎胎面胶料及其制法和应用

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

由山东玲珑轮胎股份有限公司申请的专利(公开号 CN 104877193A,公开日期 2015-09-02)“轮胎胎面胶料及其制法和应用”,涉及的轮胎胎面胶配方为:顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶 1~90,顺丁橡胶 1~90,丁苯橡胶 1~90,植物

油(菜籽油) 1~90。本发明在兼顾轮胎湿滑性能的同时提高了轮胎的干地操控性能;菜籽油玻璃化温度较低,在气温较低的情况下仍具有良好的流动性,保证了胶料的低温柔顺性和0℃下的 $\tan\delta$,从而提高了轮胎在冰雪路面和湿滑路面的抓着和操控性能。

(本刊编辑部 马 晓)