

高档鞋用 SBS 填充油 CH-S250 的研制及应用

高金钟, 崔保命, 秦红兵, 王庆斌, 冯 富

(长治市合成化学总厂, 山西 长治 046021)

摘要: 介绍了高档鞋用热塑性丁苯橡胶(SBS)填充油 CH-S250 的研制及其在 SBS 生产中的应用情况。采用两段加氢法研制的白油 CH-S250 不但抗黄变性能好, 而且其它物性指标均优良。用其作填充油生产的产品 YH-87SBS 具有高拉伸强度、高硬度和高熔融指数的特点, 其外观质量、耐日晒性及物性均达到国外先进水平, 完全可以替代进口产品。

关键词: 热塑性丁苯橡胶; 白油; 填充剂; 抗黄变性

中图分类号: T Q330.38⁺7 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)12-0723-03

据调查, 我国高档皮鞋和旅游鞋的市场越来越大, 而其鞋底用白料热塑性丁苯橡胶(SBS)主要靠进口。即使国内橡胶厂能生产出此类 SBS, 其添加的增塑用油也是进口白油。为配合岳阳石油化工总厂合成橡胶厂开发 SBS 白料以取代进口产品, 山西长治市合成化学总厂加氢分厂采用新工艺研制出精制白油 CH-S250, 岳化合成橡胶厂以 CH-S250 于 1999 年 8 月开发出抗黄变产品 YH-87SBS。本文主要介绍白油 CH-S250 的研制及其在 SBS 生产中的应用情况。

1 白油 CH-S250 的研制

1.1 研制目标

随着人们生活水平的逐步提高, 对新式高档鞋的追求成为时尚。高档鞋的白鞋底或透明鞋底必须选用高档橡胶白料, 这就要求橡胶助剂必须选用不污染、不变色品种^[1]。黄色不透明的油只能用作低档橡胶填充剂; 普通水白色透明白油可作中档橡胶填充剂; 高档橡胶填充剂要求长期不变色, 必须选用不发生黄变的高档精制白油。另外, 人们对生活用品的要求以及工人对生产加工过程的要求特别注重环保和身体健康, 用户要求所用产品必须无毒害作用。

因此, 一个产品的毒害程度决定了其生存寿命以及市场占有率^[2]。为了满足用户需求, 必须研制出水白透明、不发生黄变且无毒害作用的高档橡胶用精制白油。

1.2 设计及生产

1.2.1 原料的选择

根据橡胶分子的特性, 橡胶助剂首先要与橡胶很好地相容, 这就得选择芳烃油和环烷油。而芳烃有毒性, 且有浅蓝荧光色, 芳烃含量低时为无色油, 但经光照催化与氧气发生氧化反应可变成黄色至橙色, 故芳烃含量大的油不能作为高档油。不过芳烃可以通过加氢精制转化为环烷烃, 这就为选择原料拓宽了领域。SBS 是高聚物, 其助剂也应选用大相对分子质量物质才能保持其高硬度。为了提高 SBS 的拉伸强度和熔融指数, 只能选用高粘度的环烷油。为此, 本试验选用了芳烃和环烷烃的聚合物, 在北京石油化工科学研究院小试验装置上进行加氢试验, 除去其它杂质并将芳烃几乎全部转化为环烷烃, 所有链烷都挂在环烷上, 没有蜡和低碳油存在, 其相对分子质量在 400 左右。

1.2.2 工艺设计

用该原料生产高档鞋用 SBS 填充剂首先要脱除硫、氮、氯等杂质, 饱和部分芳烃才能由黄色变为水白色且透明, 更重要的是将油中对人体有害的稠环芳烃除去, 才能达到对人体无害的目的。

作者简介: 高金钟(1945-)男, 山西高平县人, 山西省长治市合成化学总厂高级工程师, 从事化工工艺管理工作。

根据对产品的要求及原料特点,采用两段加氢法^[3]。第 1 段为加氢预精制,采用北京石油化工科学研究院研制的高活性催化剂 RL-1,生产出中档鞋用 SBS 填充剂 CH-S130 白油。第 2 段为高压加氢,即将 CH-S130 白油经过有两个串联反应器以更高压力加氢,选用北京石油化工科学研究院研制的催化剂 RA-1,将原料中的芳烃全部转化为环烷烃,制成水白透明且长期不发生黄变的高档鞋用 SBS 填充剂 CH-S250 白油。

1.2.3 加氢反应条件的确定

第 1 段为单塔生产,通过预反应使产品达到中档鞋用 SBS 填充油质量指标,并为第 2 段加氢做准备,主要的反应集中在第 2 段两个串联塔中。因反应放热量大,且要求反应彻底,因此对压力和氢/油比的要求更高。通过实验室及生产试车调试,得出如表 1 所示的反应条件。

表 1 加氢反应条件

工艺条件	第 1 段	第 2 段
氢分压/MPa	15.0	20.0
温度/℃	250~300	200~250
空速/h ⁻¹	1.0	0.5
氢/油体积比	1 000∶1	5 000∶1

1.3 产品理化性能

采用两段加氢法研制的白油 CH-S250 的理化性能试验结果见表 2。

由表 2 可见,新产品 CH-S250 的质量明显优于对比油,也优于一段加氢产品 CH-S130,已达到进口油的水平。

2 白油 CH-S250 在 SBS 生产中的应用

岳阳石油化工总厂合成橡胶厂研究所于 1998 年 8~10 月对白油 CH-S250 进行了充胶试验,发现该填充油不但抗黄变性能好,而且其它物性指标均优良。1999 年,岳阳石油化工总厂合成橡胶厂应用 CH-S250,开发生产出抗黄变的高档皮鞋、旅游鞋等鞋底用白料 YH-875SBS,该产品外观质量和内在物性指标均可与国外优质产品相媲美,完全可以替代进口产品。1999 年 10 月第 1 批产品投放市场,获得制鞋业用户一致好评^[4]。

表 2 国内外 SBS 填充油质量对比

项 目	CH-S250	CH-S130	对比油 *	进口油
外观	水白透明	水白透明	淡黄色	水白透明
密度(20℃)/(Mg·m ⁻³)	0.862 4	0.873 2	0.892 1	0.873 8
折光指数(20℃)	1.473 6	1.480 7	1.487 2	1.478 8
粘度(40℃)/(m ² ·s ⁻¹)	48.55	29.59	133.8	99.66
闪点(开口)/℃	208	198	228	248
倾点/℃	<-42	<-54	<-15	<-19
苯胺点/℃	106.6	75.0	105.6	>105
色度	0	<0.5	<0.5	<1.0
模拟蒸馏				
初馏点/℃	320	273	348	384
终馏点/℃	531	513	535	558
质谱分析				
链烷烃质量分数	0.160	0.041	0.060	0.085
总环烷烃质量分数	0.792	0.168	0.848	0.870
总芳烃质量分数	0.048	0.779	0.060	0.045
其它质量分数	0	0.012	0.032	0
族组成				
饱和烃质量分数	0.995 0	0.784 5	0.917 0	0.992 9
芳烃质量分数	0.000 9	0.212 1	0.083 0	0.007 1
碳型分析				
C _P 质量分数	0.617 7	—	0.541 5	0.645 6
C _M 质量分数	0.375 2	—	0.443 6	0.369 3
C _A 质量分数	0.007 1	—	0.014 9	—0.014 9

注: *国内现在使用的SBS填充油。

(1)外观质量

原 SBS 成品胶有色差现象,外观质量不够稳定,而采用白油 CH-S250 生产的 YH-875SBS 外观质量稳定,成品胶颜色均匀统一,没有色差现象。

(2)耐日晒性

白油 CH-S250 与 CH-S130 和对比油的耐日晒性比较见表 3。

表 3 白油 CH-S250 与 CH-S130 和对比油的耐日晒性比较

项 目	CH-S250	CH-S130	对比油
黄变开始			
时间/h	16	3	1
耐日晒性 *			
(8 月份) 延时日晒 40 h 不变色,以后略变深,但再晒 56 h 仍无明显变化		延时日晒可保持 10 h 以上	3 h 延时日晒变深黄

注: *当时平均最高气温为 35℃。

表 3 表明白油 CH-S250 是理想的高档鞋用 SBS 填充油,其抗黄变性明显优于 CH-S130 和对比油,可满足高档制鞋用户的需求。

(3)物化性能

通过各项物性质量指标检验,产品 YH-875SBS 的物性指标全部合格,其中合格品率 34.71%,一级品率 64.44%,优级品率 0.85%。通过成品质量检验的各项数据(见表 4)可以看出,用白油 CH-S250 作填充油生产的新型高档鞋用 YH-875SBS 具有以下特点:高拉伸强度、高硬度和高熔融指数。

3 结语

从白油 CH-S250 的各项质量指标、岳阳石油化工总厂合成橡胶厂研究所及其 SBS 车间以及制鞋业用户的生产情况来看,该产品不但抗黄变性能好,而且其它物性指标均优良。用其作填充油生产的高档鞋用 YH-875SBS 具有高拉伸强度、高硬度和高熔融指数的特点,其外

表 4 产品 YH-875SBS 的性能指标 *

批 号	拉伸强度/	扯断伸长	邵尔 A 型硬	熔融指数
	MPa	率/ %	度/ 度	
1	22.5	950	88	3.58
2	21.5	960	87	3.66
3	22.7	970	90	4.80

注: * 岳化合成橡胶厂提供

观质量和内在物性指标均可与国外优质产品相媲美,完全可以替代进口产品,在国内开创了高档鞋底用白料的新局面。

参考文献:

[1] 赵光贤. 胶鞋技术讲座[J]. 橡胶工业, 2000, 47(1): 60-61.

[2] 蒲启君. 我国橡胶助剂的现状与问题[J]. 橡胶工业, 2000, 47(1): 40-45.

[3] 杨连栋, 庄福成, 施昌智, 等. 加氢法生产高粘度食品级白油的技术[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(10): 5-8.

[4] 黄 勇. 岳化新型高档鞋用 SBS 入市[N], 中国化工报, 1999-12-01(3).

收稿日期: 2000-07-03