

中国石油高性能轮胎用合成橡胶的研发进展

荔栓红, 刘 杰

(中国石油石油化工研究院, 北京 100195)

摘要:简介国内轮胎用合成橡胶的生产和消费状况, 分析中国石油天然气集团公司(简称中国石油)高性能合成橡胶新产品的研发进展, 展望高性能轮胎用合成橡胶的发展趋势。

关键词:合成橡胶; 丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 异戊橡胶; 丁基橡胶; 高性能轮胎

随着汽车工业的发展, 高速、安全、舒适、节能的高性能轮胎已经成为轮胎市场发展的主流产品。轮胎行业的技术进步和发展直接影响合成橡胶的发展。国内外对橡胶材料性能的研究重点集中在滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能3个方面, 期望得到较低的滚动阻力、较高的抗湿滑性能以及良好的耐磨性能的高性能橡胶材料。

1 轮胎用合成橡胶

1.1 主要品种

世界合成橡胶工业始于20世纪30年代, 到60年代形成了包括丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)、乙丙橡胶(EPR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)和丁腈橡胶(NBR)七大基本胶种的产品体系。其中SBR, BR, IR和IIR主要用于制造轮胎, 在发达国家和地区, 这四大胶种在轮胎制造业的消费量均占各自总消费量的2/3以上。有部分轮胎内胎使用少量EPR。迄今为止, 轮胎常用胶种变化不大, 但在发达国家和地区, 改性品种和高性能产品不断出现, 如稀土BR、新一代溶聚丁苯橡胶(SSBR)、集成橡胶(SIBR)等, 为提升轮胎技术水平起到了重要作用。

1.2 生产消费状况

2010年, 我国主要合成橡胶(七大基本胶种及丁苯热塑性弹性体)年产能达291.3万t, 仅次于

美国的293.4万t, 位居世界第二; 产量为241万t。七大基本胶种中, 除IR于2010年刚投产外, 其余胶种均已工业化连续生产并供应市场, 合成橡胶品种和产品牌号体系基本完备。

国内轮胎生产以通用型规格为主, 多属于中低端产品, 消耗的合成橡胶也主要是通用牌号, 如SBR多采用SBR1500和SBR1712, SSBR消费量不大, 且多为通用牌号; BR采用镍系BR9000, 稀土BR和低顺式BR(LCBR)消费量较小; 半钢子午线轮胎气密层胶多采用氯化丁基橡胶(CIIR), 部分企业采用CIIR与其他通用胶并用的方式降低成本。目前市场上消费量较大的通用型合成橡胶产品主要是填充环保型芳烃油的充油胶。2010年我国轮胎用合成橡胶主要品种的生产和消费状况见表1。

表1 2010年我国轮胎用合成橡胶的生产和消费状况

项 目	SBR	BR	IIR	IR	合计
年生产能力/万t	123.20	64.80	9.50	4.50	202.00
产量/万t	104.70	57.40	4.25	1.50	167.85
表观消费量/万t	133.50	80.54	28.20	7.81	250.05
工业化生产年度	1960	1971	1999	2010	

2 中国石油高性能合成橡胶新产品研发进展

2.1 SBR

SBR综合性能优异, 是目前世界合成橡胶中

生产和消费比例最大的胶种,特别适合用于轮胎胎面胶。

2.1.1 乳聚丁苯橡胶(ESBR)

目前,中国石油天然气集团公司(简称中国石油)的吉林石化分公司和兰州石化分公司生产 ESBR,年生产能力分别为 14 万 t 和 15.5 万 t,非充油产品全部实现了环保化,目前正在开展充油 ESBR 的环保化工作。“十二五”期间中国石油抚顺石化分公司 1 套年产 20 万 t ESBR 装置将建成投产。

(1)环保型 ESBR

为了应对日益严格的环保法规,世界各大 SBR 供应商和轮胎生产企业纷纷开展环保助剂的开发和芳烃油替代工作。环保型 ESBR 是指使用环保原料和助剂生产的对环境和人体健康无害的 SBR,通常包括 2 类产品:一是使用环保助剂生产的不含亚硝胺及可成为亚硝胺预备体的 ESBR,二是使用环保型芳烃油生产的充油 ESBR。

中国石油一直加强对环保型 ESBR 的开发,2008 年在兰州石化分公司年产 10 万 t SBR 装置上成功实现环保型产品 SBR1500E 和 SBR1502E 的工业化生产,2009 年实现 SBR1712E 的工业化生产。在充油胶的开发方面,填充国外环保芳烃油(TDAE)的环保型充油 SBR1723 于 2009 年 10 月实现工业化生产,产品性能良好。目前,中国石油石油化工研究院正在利用中国石油的资源优势,采用 TDAE 开发 SBR1763E 和 SBR1769E,并在轮胎行业推广使用。

(2)高结合苯乙烯含量 ESBR

常用牌号 ESBR 的结合苯乙烯含量为 23.5%,而结合苯乙烯含量在 40%左右的 ESBR 的抗湿滑性能优异,使其成为高速轿车轮胎胎面胶的理想胶种,通常用在速度级别在 190 km·h⁻¹以上的高性能轿车轮胎中。目前国外一些规模较大的 SBR 生产商如美国 ISP 弹性体公司、美国固特异轮胎橡胶公司、德国朗盛公司、道/BSL Olefinverund 公司、日本合成橡胶公司、日本瑞翁公司以及韩国锦湖石化公司等均已实现这种 ESBR 的工业化生产,且产量逐年增大。

中国石油兰州化工研究中心也开发出了

SBR1516, SBR1721, SBR1739 等高结合苯乙烯含量环保型 ESBR。与 SBR1502 相比, SBR1516 的结合苯乙烯含量增大,硫化胶的硬度较高,耐屈挠性能较好,抗湿滑性能好,可用于轮胎胎面胶中以提高抗湿滑性能。

2.1.2 SSBR

中国石油仅独山子石化分公司具有 SSBR 生产能力,采用 Polimeri Europa 公司专利技术,通过连续法与间歇法生产 SSBR, LCBR, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)等不同产品。独山子石化分公司共有 2 条 SSBR 生产线,可生产 9 个牌号 SSBR 产品,包括 5 种非充油 SSBR 和 4 种充油 SSBR。其中 1000# 生产线专门用于切换生产 LCBR 和 SSBR 产品,单线年生产能力 6 万 t; 3000# 生产线专门用于生产 LCBR/SB/SSBR,单线年生产能力 4 万 t。SSBR 的总年生产能力为 10 万 t,不同牌号产品的特性不同,可分别应用于轮胎、挤出橡胶制品、黏合剂、电缆以及沥青改性和高抗冲聚苯乙烯(HIPS)改性等领域。独山子石化分公司生产的 SSBR 中有 5 个牌号产品的乙烯基含量超过 50%,最高达到 70%,尤其适用于轮胎胎面胶。目前独山子石化分公司主要生产 SOL RC2557-A,这也是中国石油准备大力推广的牌号产品。SOL RC2557-A 充油 SSBR 的玻璃化温度为 -27℃,乙烯基含量高,在具有一定耐寒性的同时,耐磨性能、黏合性能和加工性能都有所提高,可应用于速度级别为 H/V(H:210 km·h⁻¹,运动型轿车; V:240 km·h⁻¹,跑车)的轮胎外胎,冰面/雪地路面抓着力大。

中国石油在建设 SSBR 装置的同时,也开展 SSBR 新产品开发工作。目前石油化工研究院已完成高苯乙烯含量(40%)SSBR、中等乙烯基含量(35%~40%)SSBR 新产品的中试技术开发,形成了一套稳定的 SSBR 中试聚合及后处理技术。中试产品在贵州轮胎股份有限公司进行了初步应用试验,结果表明中试产品的滚动阻力及抗湿滑性均优于 ESBR。

与 ESBR 相比,用新型 SSBR 制造的轮胎胎面胶的滚动阻力降低 30%,抗湿滑性能提高 3%,耐磨性能提高 11%,燃料消耗减小 5%~6%。随

着节能意识的提高,SSBR用于轮胎胎面胶是一种趋势,成为绿色节能橡胶新的发展方向。美国SSBR消费量中的85%以上用于轮胎胎面胶,欧洲SSBR消费量中的95%以上用于轮胎胎面胶。国内在SSBR的应用推广、高性能产品开发等方面仍需进行大量的工作。

(1)不同结合苯乙烯含量的SSBR

与ESBR不同,SSBR中出现了结合苯乙烯含量为17%,25%和40%的产品。结合苯乙烯含量为17%时,SSBR的各项物理性能介于BR和ESBR之间,性能平衡,除了可以替代ESBR/BR并用体系外,还可以在冬季轮胎及其他耐低温橡胶制品中大量使用。

(2)不同乙烯基含量的SSBR

与ESBR具有明显区别,SSBR生产中乙烯基含量可以进行任意调整,从而制备不同乙烯基含量的SSBR。高乙烯基含量的SSBR具有滚动阻力低、抗湿滑性好、生热低等明显优势,是高性能轮胎的优选原材料,倍受高性能轮胎生产厂家的青睐。

(3)充油和非充油系列SSBR

充油SSBR系列产品中的芳烃油填充量有2种,通常产品的填充油用量为37.5份,另一种产品的填充油用量为20份。

(4)末端改性SSBR

SSBR产品有无偶联剂SSBR、锡偶联SSBR和硅烷偶联SSBR3种类型,不同类型产品的性能各有特点。

(5)环保型SSBR

采用中国石油克拉玛依石化公司的NAP-10环保型橡胶油,中国石油与意大利PE公司联合开发了2个环保型SSBR产品——SOL RC2464S和SOL R72612S。

2.1.3 粉末SBR

兰州石化分公司与兰州化工研究中心共同开发的化学凝聚法SBR胶乳粉末化工业技术已经用于兰州石化分公司年产3000t粉末SBR生产装置。粉末SBR与普通的片状SBR除了产品外观不同之外,产品结构并无明显差异。

2.2 BR

BR与天然橡胶(NR)及SBR相比,具有弹性

高、耐磨性和耐寒性佳、生热低、耐屈挠性能和动态性能好等特点。全球BR消费量中的约70%用于轮胎制造。BR一般不单独使用,主要与NR,IR或SBR并用,应用于轮胎的胎侧、胎面等部位。

2.2.1 稀土BR

国外从1987年起推出稀土BR系列产品,目前稀土BR的年生产能力已达到40万t,其中近30万t的年生产能力是在1998年形成的。中国石油锦州石化分公司与中国科学院长春应用化学研究所联合开展了稀土BR系列产品的开发及工业化研究,编制了“年产2.5万t稀土BR生产装置设计基础工艺包”,并已经在独山子石化分公司年产1.5万t装置上成功实现了规模化、工业化生产。

2.2.2 LCBR

LCBR的凝胶含量很低、色泽好、门尼黏度和溶解度高。用LCBR制造的轮胎滚动阻力和生热低、耐磨性能和抗湿滑性能好、强度高,因此主要用于轮胎胎圈胶、胎侧胶和胎面胶。

独山子石化分公司引进了4种非充油LCBR和1种充油LCBR牌号产品,但以塑料改性专用料为主,均属于国内急需和短缺牌号产品。

2.3 IR

IR俗称合成NR,具有优异的综合性能。IR消费量中的约70%用于轮胎及橡胶制品,我国IR主要用于全钢载重汽车子午线轮胎的胎圈部位。目前IR工业化生产中所用的催化体系有3种:钛系、锂系和钽系。锂系IR的顺式-1,4-结构含量通常为91%~92%,钛系和钽系IR的顺式-1,4-结构含量可达到95%以上。与钛系IR相比,钽系IR的微观结构规整、质量均一、相对分子质量大、凝胶含量和灰分含量(小于0.3%)小;塑性相同时,钽系IR的门尼黏度较高,弹性值较低。从混炼工艺性能看,钽系IR的炭黑润湿时间和分散时间较短,胶料温度低,收缩率小,加工性能较好。然而,与NR相比,IR的挺性较差、易变形,硫化胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度低,耐磨性能差,疲劳寿命短。

目前,除壳牌(Shell)公司生产锂系IR外,世界上大多数IR生产商以生产钛系IR为主,只有

俄罗斯生产稀土 IR。稀土 IR 的顺式-1,4-异戊二烯含量高,相对分子质量分布易于调节,有很好的物理性能和加工性能,其黏合性能不次于 NR,稀土 IR 成为各国研究开发的热点。日本理化所采用茂稀土催化剂合成了顺式结构含量高达 100%、相对分子质量分布低于 2.5 的稀土 IR。这种新型 IR 弹性大,耐磨性能好,综合性能优于 NR,可作为新一代高性能轮胎用合成橡胶原料。

中国石油吉林石化研究院和长春应用化学研究所是我国最早的 IR 研发基地,在 IR 新型催化剂的开发、IR 合成技术以及 IR 性能改进等方面都取得了很大的进步,先后开发成功采用钛系和稀土催化剂体系的 IR 合成技术,其催化技术已达到国际领先水平。

2.4 SIBR

SIBR 是以苯乙烯、异戊二烯和丁二烯为单体聚合而成的三元共聚物,分子结构中包括了 IR, BR 和 SBR 所具有的结构单元,不同微观链段结构键合于同一高分子链,从根本上解决了微观相分离的问题,可以将不同橡胶的优点集成起来。SIBR 具有优异的物理性能和动态力学性能,也是迄今为止性能最全面的橡胶品种。SIBR 用途广泛,主要用于制造轮胎胎面胶,可以较好地兼顾轮胎的抓着性、滚动阻力和耐磨性能。此外,SIBR 与其他橡胶共混性能良好,在应用中可以明显消除海-岛效应。

自 1984 年 Nordsiek 等提出集成概念后不久,德国、美国、俄罗斯、日本等相继开展了 SIBR 的研究,已经研制出多种不同结构的 SIBR 并获

得或正在申请专利。美国固特异公司和德国 Huels 公司研究最为活跃,合成出的 SIBR 有线形 SIBR 和星形 SIBR。目前只有美国固特异公司实现工业化生产 SIBR。

中国石油石油化工研究院自行开发了线形 SIBR、星形 SIBR 及立构嵌段型 SIBR 的中试技术,并获得了专利。

3 高性能轮胎用合成橡胶的发展趋势

随着欧盟 REACH 法规及轮胎标签法规等的正式实施,对轮胎用合成橡胶提出了越来越高的要求,因此绿色环保、高性能化、功能化将是未来合成橡胶总的发展方向。

合成橡胶生产技术的发展趋势如下:开发分子设计新方法和新工艺;实现产品环保化、高性能化、粉末化及牌号多元化、精细化、专用化;通过聚合配方改进、智能化设计与合成,进一步实现节能降耗与生态环境友好化;开发差别化和高性能产品。

各主要胶种的发展重点如下。(1)ESBR:研究新型或复合型助剂,提高生产效率,减少生产过程中对环境的污染,开发采用环保技术的充油 ESBR;(2)SSBR:开发各种新型助剂及引入新型单体以改进聚合配方,提高产品综合性能;(3)BR:更注重环保化、氯化、环氧化、羧基化等改性产品开发,将技术开发集中在稀土、锂系、镍系、茂金属催化体系和气相聚合等新工艺方面;(4)IR:开发新型稀土定向配位高顺式催化体系及系列新牌号,进行工程放大研究;(5)IIR:进一步开发新型聚合反应器、新型引发体系。

行业动态

朝阳浪马轮胎公司首次出口津巴布韦

朝阳浪马轮胎有限责任公司价值 18014 美元的载重汽车子午线轮胎日前由天津口岸启运,发往津巴布韦。这是朝阳浪马轮胎公司首次出口津巴布韦,也是朝阳检验检疫局帮扶朝阳轮胎出口企业开辟的第 56 个市场,从而使出

口覆盖亚洲、欧洲、美洲、非洲以及大洋洲五大洲。多年来,朝阳检验检疫局一直大力支持轮胎出口企业进一步拓宽市场,尤其是非洲、中东、俄罗斯等地区市场,用多元化策略降低和化解市场风险。

宇 虹