

欧盟轮胎标签法规与原材料发展

梁 诚

(中国石化南京化学工业公司,江苏 南京 210048)

摘要:欧盟轮胎标签法规 EC1222/2009 即将实施,我国轮胎企业提升产品质量已经刻不容缓,这对轮胎生产所用原材料的品种和性能等提出更多、更高的要求,给轮胎原材料行业发展带来压力的同时也带来了发展机遇。简介溶聚丁苯橡胶、集成橡胶、高分散性白炭黑、高热稳定性不溶性硫黄、环保芳烃油、对位芳纶帘线等能够降低轮胎滚动阻力、提高燃油效率、降低滚动噪声、提高湿抓着力、提高轮胎环保安全性能的原材料。

关键词:轮胎标签法规;绿色轮胎;环保;溶聚丁苯橡胶;高分散性白炭黑;绿色助剂

1 欧盟轮胎标签法规

欧盟委员会出台的轮胎标签法规 EC1222/2009 将从 2012 年 11 月 1 日起实施。法规要求在欧盟销售的轿车轮胎、轻卡轮胎、卡车轮胎及公共汽车轮胎必须加贴标签,标示出轮胎的燃油效率、滚动噪声和湿抓着力等级,目标是到 2020 年将欧洲能源消耗减少 20%。这一法规对轮胎的三大性能进行了标准化规定:燃油效率(即轮胎滚动阻力要求)分为 A 到 G 共 7 个等级;湿抓着力分为 A 到 F 共 6 个等级;道路噪声(N)分为 $N \leq LV-3$, $LV-3 < N \leq LV$, $N > LV$ 共 3 个等级,并用黑色标签表示。该法规对车辆也提出了新的技术要求,车辆需增加具有先进安全技术的部件和装备。

2010 年初日本轮胎制造商推出了类似的轮胎标签制度;韩国将于 2012 年下半年出台新轮胎评级制度;美国国家公路交通安全管理局(NHTSA)称今后将按照轮胎的燃油效率、湿路面牵引力和胎面耐磨性能对轮胎进行分级标识;巴西也在酝酿制定类似的轮胎标签法规。

这些地区大多为我国轮胎主要出口目的地。欧盟是我国轮胎出口第二大市场,仅次于美国,出口量年均增幅达 30%。若美国、韩国等国的类似法规开始实施,我国出口轮胎中 50% 以上必须遵

守这些法规的要求,因此我国轮胎企业提升产品质量已经刻不容缓,这对轮胎生产所用原材料的品种和性能等也提出更多、更高的要求,给轮胎原材料行业发展带来压力的同时也带来了难得的机遇。以下简要介绍部分能够降低轮胎滚动阻力、提高燃油效率、降低滚动噪声、提高湿抓着力、提高环保安全性能的原材料。

2 原材料发展

2.1 溶聚丁苯橡胶(SSBR)

SSBR 适应汽车对轮胎低滚动阻力、高抗湿滑性和耐磨性能的要求,可以有效降低汽车燃油消耗,是丁苯橡胶(SBR)中发展前景最好的品种之一。

2.1.1 生产概况

2010 年我国 SBR 产能约为 104.7 万 t,其中 SSBR 产能约为 20.2 万 t,占 SBR 总产能的 19.3%。SSBR 主要生产企业有中国石化北京燕山分公司、中国石化上海高桥分公司、中国石化茂名石化分公司和中国石油独山子石化分公司。

轮胎标签法规即将实施,全球 SSBR 需求潜力巨大,国内外不少企业纷纷宣布新建或扩建 SSBR 装置。日本合成橡胶公司在日本本土新建 1 套年产 2.5 万 t SSBR 装置,计划于 2012 年投

产;日本住友化学公司在新加坡裕廊岛新建1套年产4万t SBR装置,计划于2013年第4季度投产;日本旭化成公司在新加坡裕廊岛新建1套年产10万t SBR装置,预计于2015年上半年投产;西班牙戴纳索公司计划在盘锦建设年产10万t SBR生产装置;原陶氏旗下的斯蒂伦(Styron)公司在其德国施科堡工厂新建1条年产5万t SBR生产线,计划于2012年第4季度投产;日本瑞翁公司将分2期在新加坡裕廊岛Banyan新建年产能6万~7万t的SBR装置;日本合成橡胶公司与泰国曼谷合成材料公司(BST)合资在泰国罗勇省马塔府新建1套年产5万t SBR装置;朗盛公司将扩增其位于美国得克萨斯州奥兰治(Orange)工厂的SBR产能,新增年产能2万t,项目预计于2012年第3季度建成投产;韩国锦湖石化有限公司计划将其位于雨水的SBR装置年产能增大到8.4万t;山东华懋新材料有限责任公司年产10万t SBR装置已投产。

2.1.2 技术进展

SSBR的聚合方式可分为间歇聚合法和连续聚合法,溶剂回收方式可分为直接干燥法和湿法(汽提)干燥法。聚合方式不同,产品牌号和产能不同,溶剂回收方式主要影响生产能耗。间歇聚合工艺的特点是生产灵活性大、装置的应变性强,而连续聚合工艺的特点是产品质量稳定、生产效率高、消耗低、反应过程易于控制。从总体来看,连续聚合工艺依然是SSBR合成技术的发展方向。

按照聚合反应器的不同,SSBR生产工艺可分为釜式聚合工艺、管式与环管式聚合工艺、螺杆挤出聚合工艺、转盘式搅拌塔聚合工艺以及薄膜式聚合工艺。其中,带刮刀螺带式搅拌器的双釜系列反应器较适用于SSBR工业化生产。

通过阴离子聚合,SSBR的相对分子质量分布、支化度、乙烯基含量等均较容易控制,可进行材料设计。随着高性能轮胎的发展,SSBR的官能团引入技术也受到了关注。如普利司通公司在SSBR聚合转化率达到80%前,在链转移期加入四烯丙基锡或四卤化锡进行偶联,使含锡的高相对分子质量组分达到50%~80%,可以明显改善

硫化胶性能。目前我国除工业化试生产2205, 2535和42355等牌号SSBR外,还采用多螯锂引发剂合成充环烷油的YH834, 836, 834B和836A等牌号SSBR,由于其相对分子质量分布宽,具有典型的三峰结构,高相对分子质量组分比例高,可满足非轮胎制品行业要求;另外,采用丁基锂和多螯锂引发剂开发出充芳烃油YH837和839牌号SSBR,其既可改善轮胎胎面胶的湿抓着力,又不降低滚动阻力和耐磨性能。

2.1.3 市场需求

根据中国石油和化学工业联合会和中国海关发布的国内SBR产量和进出口数据,按“十二五”期间我国汽车产量年均增长15%进行测算,我国SBR市场供需情况及预测见表1。

表1 我国SBR市场供需情况及预测 万t

| 年份 | 产量 | 进口量 | 出口量 | 表观消费量 |
|-------|-------|-------|------|------------|
| 2008年 | 74.20 | 13.50 | 1.56 | 86.14 |
| 2009年 | 84.90 | 19.10 | 2.94 | 101.06 |
| 2010年 | 94.50 | 28.30 | 2.85 | 119.95 |
| 2015年 | — | — | — | 241.30(预测) |

国外SSBR消费量约占SBR总消费量的25%。随着节能轮胎的发展,到2015年,SSBR消费量在SBR总消费量中所占的比例至少达到30%,国内SSBR需求量将达到72.4万t,而国内SSBR产能远远不能满足市场需求,发展空间巨大。

2.2 集成橡胶(SIBR)

除SSBR外,还有一些合成橡胶品种在节能环保轮胎中具有良好的应用前景,可以有效降低轮胎的滚动阻力,提高轮胎安全性。

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,是目前节能环保轮胎用理想的聚二烯烃类橡胶。其显著特点是分子链由多种链段构成,既有与顺丁橡胶(BR)结构相近的柔性链段,也有刚性链段。柔性强的链段赋予胶料优异的低温性能、耐磨性及低滚动阻力;刚性链段可以提高轮胎的湿抓着力,增强轮胎的行驶安全性。目前美国固特异公司已经工业化生产SIBR,商品名为Cyber,产品牌号为Siberflex

2550。SIBR 成为国内外研究开发的热点,中国石化燕山石化分公司、中国石油吉林石化分公司和北京化工大学都对 SIBR 进行了大量的研究,其开发技术已经接近工业化生产水平。据报道,我国开发的 SIBR 生产成本比进口 SSBR 低 10%左右,具有很好的投资价值和发展前景。

2.3 钕系聚丁二烯橡胶(Nd-BR)

Nd-BR 的主要特点是分子链立构规整度高(顺式-1,4 结构含量高达 98%以上);乙烯基结构单元含量比钛系、钴系和镍系 BR 更低;分子链线性规整度高,线性好;平均相对分子质量高,相对分子质量分布宽;生胶强度、加工性能及硫化胶物理性能及抗湿滑性能均优于其它催化体系 BR 产品,特别适用于胎面胶和胎侧胶。采用稀土 BR 生产的轮胎被称为节能的绿色轮胎,符合橡胶工业节能、环保和高性能化的发展趋势。未来 BR 的发展重点就是发展钕系等稀土催化剂的 BR。朗盛公司、埃克森美孚公司和固特异公司等均有规模不等的 Nd-BR 装置,中国石油锦州石化分公司建有年产 1.5 万 t Nd-BR 装置,但是产量较小。

2.4 高分散性白炭黑

2.4.1 生产概况

与炭黑相比,白炭黑的最大优势是能够在不降低甚至提升轮胎其他性能的前提下大幅降低轮胎的滚动阻力。1992 年米其林公司将白炭黑用于轿车轮胎胎面胶,制造出第 1 代节能环保轮胎,其滚动阻力比普通轮胎减小 20%左右,并且具有生热低、抗撕裂性能和抗湿滑性能好等特点。随着欧盟轮胎标签法规的实施,基于汽车节能、节油和轮胎产业绿色发展的双重考虑,许多行业组织建议产品未能达标的企业应该用白炭黑替代炭黑,以提高产品性能。

由于白炭黑在橡胶中不易分散,限制了其应用,近年来法国罗地亚公司和德国赢创公司相继开发出高分散性白炭黑,国内部分企业也成功生产出高分散性白炭黑。

德国赢创公司、法国罗地亚公司、美国休伯公司、美国 PPG 工业公司、OSC 集团/日本德山公司是世界主要的白炭黑生产企业,其白炭黑合计

产能约占世界白炭黑总产能的 55.5%。目前我国沉淀法白炭黑企业约有 60 家,总年产能为 118 万 t,年产量约为 85 万 t。其中外资企业 6 家,年产能 31.5 万 t。国内主要白炭黑生产企业有确成硅化学股份有限公司、无锡恒诚硅业有限公司、南平赢创嘉联白炭黑有限公司、株洲兴隆化工实业有限公司、福建省漳平正昌化工有限公司、山东联科白炭黑有限公司等,其中能够生产出高质量高分散性白炭黑的企业不多。

随着绿色轮胎的兴起,在全球范围内尤其是在亚太地区掀起了高分散性白炭黑项目的新建或扩建热潮。罗地亚公司 2010 年在青岛新建年产 7.2 万 t 高分散性白炭黑装置,2011 年将美国和高分散性白炭黑年产能增大 3.2 万 t;2010 年德国 HUBER 公司在青岛建成年产 4 万 t 高分散性白炭黑装置;PPG 公司 2010 年在南昌年产 1.5 万 t 的高分散性白炭黑装置投产,2011 年将美国和荷兰的沉淀法白炭黑产能增大 1.8 万 t;Madhu Silica 公司 2010 年在印度建成年产 4 万 t 高分散性白炭黑装置;2011 年通化双龙化工股份有限公司年产 2 万 t 高分散性白炭黑项目投产;河北龙星化工公司 2011 年计划建设年产 3.2 万 t 高分散性白炭黑项目;另外在中国台湾、泰国、韩国等地也有高分散性白炭黑新扩建装置投产。

2.4.2 技术进展

近几年我国沉淀法白炭黑行业发展迅猛,工艺技术、生产装备及节能减排工作都取得了很大的进步,如以高浓度硫酸法生产工艺取代传统的溶胶法或晶种法生产工艺,大型增强聚丙烯厢式自动卸料压滤机和大型喷雾干燥机的研制成功使万吨级沉淀法白炭黑生产装置的投资成本显著降低,副产物硫酸钠及余热也得到回收利用。但是与国外先进水平相比,我国沉淀法白炭黑行业仍存在一定差距,研发重点主要集中在分散性方面,只有解决了分散性问题,白炭黑才能够大量应用于橡胶制品尤其是轮胎中。

(1)从工艺上解决影响分散性的重要因素——凝胶杂质,凝胶本身不能与橡胶相容,不但不能起到补强效果,反而会降低白炭黑在胶料中的分散性,使胶料的综合物理性能下降。低凝胶

含量(10 g 含 19 粒)的白炭黑成为市场的迫切需求。

(2)运用纳米技术对普通白炭黑产品进行深加工,有效比表面积的大小是影响白炭黑分散性的重要因素之一。白炭黑经过超细纳米化处理后有效比表面积大幅增大。

(3)加快白炭黑表面改性剂品种的研发。表面改性处理可以增强白炭黑与聚合物基体间的相互作用,从而提高其分散性。

(4)研究开发改善白炭黑分散性的专用加工助剂。目前市场上出售的分散剂对炭黑或其他填料有较好的分散效果,但对白炭黑的分散效果不明显。新型硅烷偶联剂和高效分散剂的开发需要同步进行。

2.4.3 市场需求

绿色节能环保轮胎的发展将快速拉动高分散性白炭黑的市场需求。目前国外高分散性白炭黑在绿色轮胎中的添加量为橡胶用量的 20%,按此计算,预计到 2015 年我国轮胎行业对高分散性白炭黑的需求量将达到 120 万 t 以上,加上其他行业的需求,我国高分散性白炭黑市场需求的潜力巨大。国内真正能够满足欧盟轮胎标签法规要求的绿色轮胎用高分散性白炭黑的年产能约为 50 万 t,与市场需求相差甚远,高分散性白炭黑具有较好的投资价值和发展潜力。

2.5 绿色助剂

(1)对苯二胺类防老剂。对苯二胺类防老剂是主流环保高性能防老剂品种。根据我国轮胎产量预测,到 2015 年国内对苯二胺类防老剂需求量约为 20 万 t,目前国内对苯二胺类防老剂总年产能约为 14.25 万 t,该产品具有一定的利润和发展空间。

(2)高热稳定性不溶性硫黄。2010 年国内高热稳定性不溶性硫黄产量为 3.87 万 t,但市场需求量为 11 万 t 左右,70%高热稳定性不溶性硫黄仍要依赖进口。预计到 2015 年国内高热稳定性不溶性硫黄的需求量将达到 17 万~18 万 t,国内产量远远不能满足市场需求。该产品利润丰厚,

投资回报率理想。

(3)环保芳烃油。欧盟 2005/69/EC 法规对多环芳烃进行限制,规定在轮胎及橡胶制品中 8 种多环芳烃含量不得超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中苯并芘的含量要小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,目前国内许多芳烃油产品无法达到该法规要求。2010 年国内环保芳烃油的需求量超过 20 万 t,而国内能够满足要求的环保芳烃油产能不足 10 万 t,市场缺口带来良好的投资机遇。

(4)含致癌亚硝胺促进剂的替代产品。目前国内次磺酰胺类促进剂已经成功应用,但是一些超速促进剂推广应用进展缓慢,二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)和一硫化四异丁基秋兰姆(TiBTM)等具有较好的发展前景。

2.6 骨架材料

轻量化和高性能化骨架材料如对位芳纶(聚对苯二甲酰对苯二胺)和高性能聚酯 PEN(聚萘二甲酸乙二酯)等帘线能够满足节能环保轮胎的发展。目前,全球对位芳纶年产能约为 8 万 t,每年国内直接或间接进口的芳纶及相关制品价值以亿元计,供应量缺口在 6000 t 左右,预计 2015 年国内对位芳纶需求量将达到 1.2 万 t。

3 结语

低碳和绿色是未来世界发展的重要主题,欧盟轮胎标签法规的实施旨在节约能源,促进人类生活安全、舒适、环保,同时为轮胎生产所需的原材料提供了发展机遇。我国石油和化工企业应改变注重规模扩张模式,顺应潮流,积极抓住低碳经济、绿色经济带来的投资机会,有前瞻性地针对清洁工艺和绿色产品品种进行开发与生产,以在未来激烈竞争中立于不败之地。

▲澳大利亚新南威尔士大学开发出用废轮胎炼钢的技术,在炼钢过程中以废轮胎或废橡胶的胶粉部分替代煤粉或焦炭,从而降低炼钢成本,不仅可以减少废旧轮胎填埋量,而且可获得环保和经济方面双重效益。

国艺