

产品应用

溶聚丁苯橡胶填充油的开发和应用

黄 鹤¹, 孙井侠¹, 刘海澄¹, 王 雪², 李 伟², 郑国军²

(1 中油辽河石化分公司研究所, 辽宁 盘锦 124022 2 中国石化燕山石化公司研究院, 北京 102500)

摘要: 以辽河石化生产的环烷基特色资源为原料, 通过比例调合, 调制出了不同粘度、不同芳烃含量、不同闪点的高、中芳烃油, 通过燕山石化研究院的小试应用评定, 筛选出了最优的应用于溶聚丁苯橡胶充油的高芳烃橡胶填充油, 并考察了填充油的粘度、芳烃含量对充油溶聚丁苯橡胶物理性能的影响, 确定了用于溶聚丁苯橡胶充油的高芳烃油的最佳调合方案和最佳质量指标, 可用于下一步工业放大应用实验。实验研究表明: 以辽河石化研制的高芳烃型橡胶填充油试制的溶聚丁苯充油橡胶具有较好的静态物理机械性能和动态力学性能, 各项物理性能指标都满足充油溶聚丁苯橡胶的质量指标要求。

关键词: 高芳烃油; 中芳烃油; 充油胶; 溶聚丁苯橡胶; 物理性能

1 前言

辽河石化分公司的润滑油系统每年加工 100 万 t 环烷基原油, 糠醛抽出油的产量约有 5~6 万 t, 利用其芳烃、环烷烃含量高、与橡胶相容性好的优势, 在实验室研究的基础上, 研究所已成功地开发出了乳聚丁苯充油胶 SBR1712 专用橡胶填充油、乙丙橡胶填充油、子午线轮胎专用油等多种橡胶用油, 并在相关厂家获得了成功的应用, 充分显示了公司环烷基原油资源在开发橡胶填充油方面的优势。

随着汽车工业和轮胎工业的发展, 对高性能轮胎需求量的日益增大, 具有低温性能好、滚动阻力低、耐磨耗性能好等诸多质量优势的溶聚丁苯橡胶成为丁苯橡胶的发展方向, 而充油溶聚丁苯橡胶不仅保持了原有溶聚丁苯橡胶的物理机械性能, 耐磨性能, 并具有优异的动态力学性能, 特别是抗湿滑性能, 且填充芳烃油后降低了生产成本, 改善了其加工性能, 更容易为下游用户所接受。因此, 目前国内橡胶行业对充油溶聚丁苯的开发十分重视, 但溶聚丁苯橡胶填充油的开发在国内目前还是一个空白。所以, 溶聚丁苯橡胶填充油的开发势在必行。

本项目通过在实验室调配出不同粘度、不同化学组成的油样, 在燕山石化公司研究院进行充油胶应用试验, 分析考察了辽河芳烃油内在质量变化对充油溶聚丁苯橡胶性能的影响, 从中筛选出了综合性能较好的油样, 取得了良好

的应用试验效果。在此基础上, 确定了适合充油溶聚丁苯橡胶生产的填充油的主要理化指标和调合方案。

2 溶聚丁苯橡胶填充油质量指标要求

充油溶聚丁苯橡胶所充油一般为芳烃油和高芳烃油, 充油份数及具体质量指标因充油胶的规格牌号不同而有所不同, 一般充油量在 37.5~50 份之间。在国外, 由于充油溶聚丁苯橡胶开发早, 其橡胶填充油已形成比较规范的系列和牌号。国内充油溶聚丁苯橡胶目前尚处在研制开发阶段, 对充油溶聚丁苯橡胶所用填充油还没有形成固定的指标。

闪点、粘度、碳型组成是表征橡胶填充油组成和物理性质的主要质量指标。闪点是芳烃油不可缺少的重要指标, 既关系到挥发性的 size 又是橡胶配炼、加工以及贮存时安全管理上的一个重要指标, 因此必须加以保证。根据充油胶的充油工艺条件, 一般规定闪点不小于 200℃; 粘度是衡量油和聚合物之间粘度是否适应的一个大致标准, 同时也用以反映油品的流动特性。粘度既影响胶料的塑性又影响硫化胶的物理机械性能。使用低粘度芳烃油, 能使硫化胶具有较低的硬度和低温弹性, 但挥发损失大; 使用高粘度的芳烃油能提高硫化胶的拉伸强度、伸长率, 降低定伸应力, 但耐寒性和弹性降低; 芳烃含量高低可以大致反映油品的极性大小及油品的组成, 芳烃含量小, 与橡胶

相容性不好,但芳烃含量过高,也会对橡胶的某些物性指标产生不利的影响。因此,决定把闪点、粘度、芳烃含量三项作为研制溶聚丁苯橡胶填充油时选料、调配的主要衡量指标,最终通过使用评定结果来确定溶聚丁苯橡胶填充油的具体理化指标。

3 实验室研究工作

3 1 溶聚丁苯橡胶填充油研制原料的确定

根据溶聚丁苯橡胶填充油对闪点指标的要求,结合辽河石化公司研究所以往在开发和应用橡胶填充油的经验以及公司环烷基原料情况,初步选定蒸馏减四线馏分油、糠醛白土装置所生产的减二线糠醛抽出油、减三线糠醛抽出油为研制溶聚丁苯橡胶填充油的原料。三种原料的性质见表 1。

表 1 研制溶聚丁苯橡胶填充油的三种原料的理化性质

项 目	减二抽	减三抽	减四线
密度(20℃) / (kg · m ⁻³)	1019.3	1029.9	970.8
运动粘度(100℃) / (mm ² · s ⁻¹)	16.37	37.90	39.09
闪点(开) / ℃	208	226	244
凝固点 / ℃	2	18	12
折光率 ND20	1.5823	1.5892	1.5390
粘重常数 VGC	0.9750	0.9736	0.8939
苯胺点 / ℃	21	28	71.5
碳型分析 / %			
C _A	45.0	45.4	25.2
C _N	26.6	23.0	34.4
C _P	28.4	31.6	40.4

由表 1 可以看出,表中所列三种原料都可以满足溶聚丁苯橡胶填充油闪点不小于 200℃的要求,其中减二线糠醛抽出油粘度较低,减三线糠醛抽出油、减四线馏分油粘度较大;减二抽、减三抽芳烃含量较高,减四线馏分油环烷烃含量高、芳烃含量较低,可以满足实验室研制溶聚丁苯橡胶填充油时调合不同粘度、不同芳烃含量油样的需要。

3 2 溶聚丁苯橡胶填充油的调制

由于溶聚丁苯橡胶填充油的开发在国内尚属首次,还没有一个可遵循研制的质量指标。生产厂家只是从其工艺和劳动环境考虑,提出了闪点不小于 200℃的要求。根据研究所近年来在橡胶填充油开发和应用方面的经验,油品的粘度和化学组成的变化对充油胶的物性也会产生一定的改

变。一般来说,用户对橡胶填充油的 100℃粘度值的要求不小于 20 mm² · s⁻¹,因为环烷基油品生产的芳烃油粘度小于 20 mm² · s⁻¹时,比较难达到 200℃甚至更高的闪点要求。但当油品 100℃粘度大于 35 mm² · s⁻¹时,油品又比较粘稠,与橡胶不易混合,因此,粘度多限定在 35 mm² · s⁻¹以下。另外,芳烃含量也是影响充油胶物性的关键指标。综合考虑以上影响因素,决定在实验室采用两种调合方案,调制出 100℃粘度值大于 20 mm² · s⁻¹、同时又小于 35 mm² · s⁻¹的不同粘度、不同芳碳含量,即芳碳含量较高和芳碳含量中等的高芳烃油和中芳烃油,通过应用试验筛选出粘度适中、芳碳也适中的油样,作为溶聚丁苯橡胶的填充油。

3 2 1 高芳烃油的调制

高芳烃油调制的原料选择减二、减三线糠醛抽出油。在实验室以减二、减三线糠醛抽出油为原料,通过调合比例的优化,调合出了 100℃粘度中心值分别为 20 mm² · s⁻¹、24 mm² · s⁻¹、28 mm² · s⁻¹、32 mm² · s⁻¹的高芳烃油样,并对其理化性质进行了考察,分析结果见表 2。

表 2 以两种抽出油调制的不同粘度高芳烃油的理化性质

项 目	N20	N24	N28	N32
调合组分及比例 / %				
减二抽	76.0	54.0	36.0	20.0
减三抽	24.0	46.0	64.0	80.0
密度(20℃) / (kg · m ⁻³)	1021.6	1024.1	1026.9	1028.9
运动粘度(100℃) / (mm ² · s ⁻¹)	19.88	23.55	27.36	31.48
闪点(开) / ℃	210	214	218	222
凝点 / ℃	6	6	10	14
折光率(20℃)	1.5845	1.5858	1.5869	1.5878
碳型分析 / %				
C _A	45.2	45.3	45.4	45.4
C _N	24.4	24.6	25.6	26.0
C _P	30.4	30.1	29.0	28.6

由表 2 可以看出,由两种糠醛抽出油调制的不同粘度等级的高芳烃油,随着粘度的增大,密度、闪点、凝固点、折光率都呈规律性增大,C_A、C_N含量也稍有变化。上述 4 种粘度等级的油样闪点都在 210℃以上,C_A 都在 45%左右,是国内少有的高芳烃含量的油品。

3 2 2 中芳烃油的调制

由表 1 看到,减二、减三线糠醛抽出油芳烃含量高,而减四线馏分油芳烃含量相对较低。所以,

可以利用在糠醛抽出油中加入部分减四线馏分油的方法降低芳烃油中的芳碳含量。但直接用减二线抽出油与减四线馏分油调合上述粘度等级的油样,则减四线馏分油所占比例较大,导致调合后芳烃油的芳烃含量降低幅度太大,势必会影响与橡胶的相容性,基于上述原因,采用在减三线抽出油中调入 50%的减四线馏分油来取代减三线抽出油的办法加以解决。减三抽与减四线馏分调合油的性质见表 3。

表 3 减三线抽出油与减四线馏分油调合油的性质	
项 目	分析结果
密度 (20℃) / (kg · m ⁻³)	1001. 3
运动粘度 (100℃) / (mm ² · s ⁻¹)	38. 5
闪点 (开) /℃	2265
凝固点 /℃	10
折光率 ND20	1. 5631
粘重常数 VGC	0. 9355
苯胺点 /℃	69. 6
碳型分析 %	
C _A	36. 4
C _N	31. 0
C _P	32. 6

由表 3 可以看到,减三线抽出油与减四线馏分油调合油的 100℃粘度值与减三线抽出油相当。与减三线抽出油的区别是凝点、折光率有所降低,C_A 值由 45%降低到 36%,应当能够满足中芳烃油样的调制要求。

以中间调合组分与减二线抽出油进行了 100℃粘度中心值分别为 20 mm² · s⁻¹、24 mm² · s⁻¹、28 mm² · s⁻¹、32 mm² · s⁻¹的 4 种粘度等级中芳烃油样的调合。调合油样性质见表 4。

表 4 加入减四线馏分油调制的中芳烃油的理化性质				
项 目	N20	N24	N28	N32
调合组分及比例 %				
减二抽	76. 6	55. 2	37. 2	20. 5
减三抽 减四线调合油	23. 4	44. 8	62. 8	79. 5
密度 (20℃) / (kg · m ⁻³)	1015. 2	1012. 2	1008. 3	1004. 9
运动粘度 100℃ / (mm ² · s ⁻¹)	19. 69	23. 69	27. 54	31. 05
闪点 (开) /℃	214	224	228	232
凝固点 /℃	4	4	6	8
折光率 ND20	1. 5781	1. 5739	1. 5702	1. 5672
碳型分析 %				
C _A	43. 6	41. 4	40. 0	38. 6
C _P	27. 4	30. 0	29. 6	30. 0
C _N	29. 0	28. 6	30. 4	31. 4

由表 4 可以看出,加入减四线馏分油调制的 4 种粘度等级的中芳烃油,与表 2 中所列的同种

粘度等级油样相比,加入减四线馏分油调制的油样密度小、闪点高、折光率低、凝点低、C_A 含量随粘度增加有不同程度的降低,除 N20 油样外,N24、N28、N32 三种粘度牌号的油样的 C_A 值都在 40%左右,与表 2 相比,有明显降低,但达到了我们设计的中芳烃油的质量要求。

4 充油溶聚丁苯橡胶应用评价试验结果与讨论

4. 1 辽河芳烃油样的小试评价结果

将上述 8 种不同粘度、不同化学组成的油样送往燕山石化公司研究院进行了溶聚丁苯橡胶充油胶应用试验,以便筛选出满足充油溶聚丁苯橡胶生产技术要求的填充油,从而确定出适宜的质量指标,达到燕化工业应用的要求。燕化准备开发的充油溶聚丁苯橡胶 SSBR2535 的质量控制指标见表 5。

表 5 燕化充油溶聚丁苯橡胶 SSBR2535 质量指标		
项 目	质量指标	期望值
充油胶门尼粘度	60 ±5	60 ±5
邵氏硬度 度	65 ±5	65 ±5
300%定伸应力 MPa	> 8. 0	高
拉伸强度 MPa	> 16. 0	高
相对伸长率 %	> 450	高
撕裂强度 (kN · m ⁻¹)	> 28	高
永久变形 %	< 25	低
Tan δ (0℃)	> 0. 6000	高
Tan δ (60℃)	< 0. 1400	低
生胶 T _g /℃	< -27	低

从表 5 可以看出,对于充油溶聚丁苯橡胶来说,期望 300%定伸应力、拉伸强度、相对伸长率、撕裂强度等物性指标和 0℃Tan δ(抗湿滑性)具有较高的数值,而期望永久变形率、60℃Tan δ(滚动阻力)、生胶 T_g(玻璃化温度)尽可能的小。

4. 1. 1 辽河高芳烃油的应用评价

燕山石化公司研究院在实验室制备了门尼值为 121 的基础胶,充油 37. 5 份,进行了 SSBR2535 的应用试验,辽河高芳烃油试制的充油橡胶的物理性能测定结果见表 6。

由表 6 数据可以看出,4 种粘度的高芳烃油样所试制的 SSBR2535 充油胶都能满足质量指标要求。各油样试制的充油胶在门尼值、硬度、300%定伸应力、相对伸长率等指标上变化不大;但在永久变形、0℃Tan δ 值、60℃Tan δ 值三项指标上,N28-1 和 N32-1 两种油样与其它两种油样相

比显示出明显的差异,永久变形明显变小,0℃Tan δ值明显变大,60℃Tan δ值明显变小,说明粘度偏大的油样显示出更好的抗湿滑性能、具有较低的滚动阻力和永久变形,综合各项指标来看,以N28油样试制的充油橡胶的综合性能最好。

4 1.2 辽河中芳烃油的应用评价

加入减四线油调制的中芳烃油样在充油溶聚丁苯橡胶中的应用试验数据见表 7。

表 6 高芳烃油样试制的 SSBR 2535 充油胶的物理性能

项 目	N20 1	N24 1	N28-1	N32 1
基础胶门尼粘度	121	121	121	121
填充份数 ρhr	37.5	37.5	37.5	37.5
充油胶门尼粘度	64	62	63	66
邵氏硬度 度	62	62	63	62
300%定伸应力 MPa	9.0	9.0	9.0	9.2
拉伸强度 MPa	18.9	19.3	18.9	19.0
相对伸长率 %	542	564	543	541
撕裂强度 (kN·m ⁻¹)	40	39	36	36
永久变形 %	21	21	19	19
Tan δ(0℃)	0.8621	0.8744	0.9180	0.9620
Tan δ(60℃)	0.1147	0.1160	0.1067	0.1160
硫化胶 Tg /℃	-3.57	-5.70	-3.65	-2.68
生胶 Tg /℃	-28.94	-29.15	-29.22	-29.55

表 7 中芳烃油样试制的 SSBR 2535 充油胶的物理性能

项 目	N20 1	N24 1	N28-1	N32 1
基础胶门尼粘度	121	121	121	121
填充份数 ρhr	37.5	37.5	37.5	37.5
充油胶门尼粘度	61	63	66	62
邵氏硬度 度	60	62	62	62
300%定伸应力 MPa	8.8	9.1	9.5	9.8
拉伸强度 MPa	19.4	19.4	19.9	21.7
相对伸长率 %	562	565	558	572
撕裂强度 (kN·m ⁻¹)	36	40	36	43
永久变形 %	23	22	21	23
Tan δ(0℃)	0.7679	0.7758	0.7627	0.7294
Tan δ(60℃)	0.1086	0.1112	0.1163	0.1186
硫化胶 Tg /℃	-5.59	-4.84	-5.08	-6.75
生胶 Tg /℃	-30.85	-29.52	-29.04	-30.97

由表 7 可以看到,4 种中芳烃油样所试制的充油胶同样能够满足 SSBR 2535 的质量指标要求。但与表 6 高芳烃油样相比,同种粘度牌号中芳烃油样试制的充油胶的永久变形有所增大,0℃Tan δ值明显变小,60℃Tan δ值增大,且后两项随着粘度的增大,也就是减四线含量的增多呈现规律性变化。可见,加入减四线调制的油样,由于在碳型组成上发生了变化,即芳碳随粘度增大而逐渐减少、链烷碳随粘度增大而逐渐

增大,对充油胶的抗湿滑性能和滚动阻力产生了不利的影响。

纵观以上所有的应用试验结果,可以看出,辽河 8 种油样试制的充油胶的物性都能满足燕山石化拟定的充油胶的质量指标要求。但不同粘度、不同化学组成的油样的充油胶应用试验结果表明,油品的粘度和化学组成的变化对充油胶的物性指标确有一定的影响,8 种油样中以 N28 高芳烃油样所试制的充油胶的综合性能最好,较好地满足了充油溶聚丁苯橡胶 SSBR 2535 的拟定技术指标的要求。因此,辽河 N28 高芳烃油应是充油溶聚丁苯橡胶的理想选择,同时,实验也证明了芳烃油的芳烃含量越高,生产的充油溶聚丁苯橡胶的各项物性越好,而油品的粘度有一个适中值,太大或太小对充油胶的物性均有一定的影响。

5 辽河充油溶聚丁苯橡胶填充油质量指标及调合方案的确定

根据上述实验室小试应用试验评价结果及放大应用试验结果,可以确定出适合充油溶聚丁苯橡胶 SSBR 2535 生产、具有最佳充油胶性能的辽河溶聚丁苯橡胶填充油的主要质量指标和调合方案,即生产溶聚丁苯橡胶填充油的理想原料是辽河环烷基原油减二、减三线糠醛抽出油,其调合比例为 36:64 其适宜的主要质量指标见表 8。

表 8 辽河溶聚丁苯橡胶填充油拟定理化指标

项 目	控制指标
密度(20℃) / (g·cm ⁻³)	实测
运动粘度(100℃) / (mm ² ·s ⁻¹)	26~30
凝点 /℃	≤ 15
闪点(开) /℃	≥ 210
折光率 ND20	1.550~1.590
粘重常数 VGC	0.930~0.985
碳型分析 %	
CA	> 40.0
CN	实测
CP	实测

6 结论

1. 以辽河环烷基原油生产的减二、减三线糠醛抽出油及减四线馏分油为基础油,在适宜的调合比例下,可以调制出满足燕化充油溶聚丁苯橡胶生产技术要求的填充油。(下转第 15 页)

掺假的形式主要有三种:一种是在成型时部分掺假,掺加物质与真品溶在一起再成型,从外观上看不出来,如前面提到的不纯 RD 和不纯 4010NA。另一种是真货、假货机械混合,在外观上就可分辨,如此处的假冒 4010NA。最严重的一种是全假,纯粹是假货,没有一点真品。以上假冒产品都能通过目前的国家标准检测,符合合格指标,有的甚至可达优等品,因此为不诚信的助剂生产企业或助剂经销商提供了可乘之机。

5 掺假物质的鉴别

用薄层色谱法鉴别出了假冒助剂,并且还能鉴别出掺加的是哪种物质,从图 5 的薄层色谱中可看出,分析出的掺加物的斑点与 RD 中的掺加物的斑点一致,并与高效液相色谱、裂解-气相色谱及裂解-气相-质谱分析出来的物质是相同的。

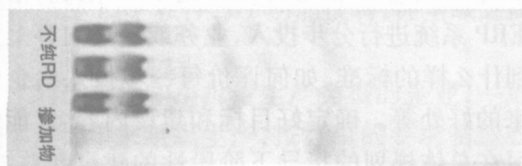


图 5 不纯 RD 与其掺加物的薄层色谱图

参考文献:略

(上接第 12 页)

2. 以辽河石化生产的三种基础油调合生产的高芳烃型橡胶填充油和中芳烃型橡胶填充油,均可用于燕山石化拟生产的 SSBR2535 溶聚丁苯橡胶充油胶的充油,充油胶的物理性能都可满足其拟定的指标要求。

3. 在减二、减三线糠醛抽出油中加入部分的减四线馏分油调制的芳烃油样,与减二、减三线糠醛抽出油调制的芳烃油相比,充油胶的抗湿滑性能稍差。

4. 以辽河环烷基原油减二、减三线糠醛抽出油调制的闪点大于 210°C 、 C_A 值大于 40%、 100°C 粘度中心值为 $28\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 的高芳烃油可以作为燕山石化溶聚丁苯橡胶充油胶的专用高芳烃型橡胶填充油。

5. 以辽河石化研制的高芳烃型橡胶填充油样生产的 SSBR2535 充油胶具有较高的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和相对伸长率;较低的永久变形和玻璃化温度等静态物理机械性能和较好的抗湿滑性、较低的滚动阻力等动态力学性能。

参考文献:略

特雷勒堡在上海办密封制品厂

日前,特雷勒堡公司在上海新开办了一家密封制品厂。该厂占地 1万 m^2 ,员工 100 人左右,主要生产航空、化工、半导体和石油天然气用的密封制品,此外,该厂还可以为当地和国外用户提供与研究和开发有关的设计、产品应用方面的技术支持。

杨 静

哥伦比亚扩建匈牙利炭黑工厂

美国哥伦比亚化学公司近日决定扩建其匈牙利蒂赛 (Tisza) 炭黑公司的生产能力。这项扩建工程包括增加胎面和胎体炭黑的产能,使装置的生产能力提高 50% 以上。该工程的设计工作正在进行当中,采用当代先进工艺技术和最新的环保节能技术,包括利用尾气的热电共生装置。预

计 2007 年一季度开始施工建设。

匈牙利蒂赛炭黑公司始建于 1993 年,哥伦比亚公司拥有 70% 股份;目前,工厂拥有硬质和软质炭黑生产线各一条,合计产能为 6 万 t。

郭 毅

RMA 将举办路面结构材料会议

美国橡胶制造商会 (RMA) 正在筹备一项包括废轮胎在内的“工业副产品”用于公路建设的专题研讨会。会议将于 2007 年 2 月 1 日在美国阿肯色州小石城召开,会期一天。

该会议的共同主办单位有美国阿肯色州环境质量局、美国环保署固体废物循环利用办公室以及工业资源委员会 (IRC)。这次会议主要为使公路设计、建设和施工单位的人员以及各州和县级官员了解在公路建设方面采用废轮胎胶粉作路面材料的好处。

郭 贻