

齐鲁石化充油橡胶的主要品种及性能

李 迎, 周加伦, 王志勇, 王钧周, 王凤菊

(中国石化齐鲁石油化工有限公司 橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘要: 介绍了中国石化齐鲁石油化工有限公司橡胶厂近年来开发的充油 SBR 和充油 BR 的品种及性能并与国外同类产品进行了对比。指出 SBR1712, SBR1778, SBR1721 和 BR9073 的基本性能与国外产品相当, 而且部分性能稍优。

关键词: 充油橡胶; SBR; BR

中图分类号: TQ333. 1; TQ333. 2 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)10-0589-04

自 1951 年美国实现充油 SBR 工业化生产以来, 充油橡胶在橡胶工业中的应用发展非常迅速, 且应用日益广泛。目前充油橡胶的主要品种有充油 BR、充油 SBR 和充油 IR。据估算, 目前世界上充油 SBR 年产量约为 280 万 t, 约占乳聚 SBR 总产量的 60%, 充油 BR 和充油 IR 虽不如充油 SBR 产量大、应用广, 但也占到各自总产量的约 10%。

近年来, 中国石化齐鲁石油化工有限公司橡胶厂(简称齐鲁橡胶厂)一直致力于充油橡胶的研究与生产, 在恢复和扩大了 SBR1712 生产的基础上, 又开发或投产了多个充油 BR (BR9073 和 BR9053) 和充油 SBR (SBR1778 和 SBR1721) 新品种。本文仅就这几种充油橡胶的生产 and 应用情况做一介绍。

1 充油橡胶的生产工艺

SR 充油方法一般有两种。一种是干法充油, 即使用挤压机给固体橡胶充油。此法制得的充油橡胶品质不均一、充油量不大且性能明显下降。另一种是湿法充油, 即在橡胶凝聚前充油。此法制得的充油橡胶品质均一、充量大、性能也好。

齐鲁橡胶厂采用湿法生产充油橡胶。先采用特定的聚合技术将橡胶的门尼粘度[ML(1+4)]

100 °C 提高到 80~130, 制备出相对分子质量较高的基础胶, 再在凝聚前加入填充油替代其中的低相对分子质量部分。因为油所替代的是对物理性能贡献很小的低相对分子质量部分, 所以最终的充油橡胶既保持了非充油橡胶较好的物理性能, 又改善了加工性能, 同时降低了成本, 提高了产量。

充油橡胶与同类型的非充油橡胶是用同一生产装置生产的。充油 SBR 的生产包括高门尼粘度基础胶的合成、油乳液的制备、胶乳与油乳混合以及后处理凝聚和干燥等工序; 充油 BR 的生产包括高门尼粘度基础胶的合成、胶液与填充油的混合以及后处理凝聚和干燥等工序。

2 充油 SBR

2.1 SBR1712

齐鲁 SBR1712 采用从日本瑞翁公司引进的技术生产, 设计年产能 3 万 t, 1999 年改造后超过了 5 万 t。1988~1993 年齐鲁橡胶厂生产 SBR1712 共 4.16 万 t, 1994 年后因石油价格上涨而停止生产, 1998 年又恢复生产, 且年产量逐年增大, 2001 年年产 2.87 万 t。此期间, 通过优化工艺条件和关键技术参数保证了高负荷稳定生产和冬季生产。此外, 还先后开发出了高定伸应力、高扯断伸长率和低门尼粘度的 SBR1712 品种以满足不同用户的需求。

表 1 所示为齐鲁 SBR1712 与国外同类产品的性能对比。

作者简介: 李迎(1965-), 女, 山东肥城人, 中国石化齐鲁石油化工有限公司橡胶厂高级工程师, 硕士, 主要从事合成橡胶的科研开发和管理工作的。

表1 齐鲁 SBR1712 与国外同类产品性能对比

性能	EUOPRENE JSR		齐鲁
	1712	1712	SBR1712
硫化胶性能(145 °C×35 min)			
邵尔 A 型硬度/度	63	64	61
300%定伸应力/MPa	7.9	8.2	8.7
拉伸强度/MPa	22.6	22.8	24.3
扯断伸长率/%	595	576	539
扯断永久变形/%	18	18	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52.1	50.5	51.5
阿克隆磨耗量/cm ³	0.099	0.129	0.075
回弹值/%	27	28	29
滞后损失/%	28.8	28.0	24.0
耐刺扎强度/(kN·m ⁻¹)	36.6	38.2	41.4
疲劳生热(4.45 mm, 1 MPa, 55 °C)			
温升/°C	32.9	33.3	32.0
永久变形/%	7.3	6.8	6.4
终动压缩率/%	19.3	17.4	17.9
热空气老化后性能(100 °C×24 h)			
拉伸强度变化率/%	-9	-15	-14
扯断伸长率变化率/%	-32	-33	-32

注:测试数据由北京橡胶工业研究设计院提供。

由表1可见,齐鲁 SBR1712 与国外同类产品相比,综合性能相近,部分性能稍优。

SBR1712 具有硫化胶生热低、滞后损失小、耐磨性能好、牵引性能优异、抗湿滑性能好和低温屈挠寿命长等优点,除被大量用于轿车轮胎和轻载轮胎胎面和胎侧的制造和修配外,还可广泛用于输送带、胶管、鞋类和电线电缆等黑色工业制品。

2.2 SBR1778

SBR1778 是充 37.5 份环烷油的非污染型 SBR。前几年由于国内没有稳定的环烷油来源一直未能形成规模生产。近几年,齐鲁橡胶厂进行了采用 DIP 引发体系合成 SBR1778 的开发,使利用现有 SBR 生产装置生产 SBR1778 成为可能,并于 2000 年 4 月实现了批量生产,2001 年又进行了配套设施的改造,实现了 SBR1778 的工业化生产。

表2所示为齐鲁 SBR1778 与国外同类产品的性能对比。

由表2可见,齐鲁 SBR1778 的基本性能与 JSR 的同类产品相当,部分性能稍优。

SBR1778 除了具备 SBR1712 的优点外,还具有非污染的特点,因而被广泛应用于轮胎、胶鞋、胶布、浅色或彩色及透明制品,如胎侧和各种玩

表2 齐鲁 SBR1778 与国外同类产品性能对比

性能	JSR	齐鲁
	1778	SBR1778
硫化胶性能(145 °C×35 min)		
邵尔 A 型硬度/度	50	60
300%定伸应力/MPa	10.3	10.5
拉伸强度/MPa	21.2	22.5
扯断伸长率/%	508	530
扯断永久变形/%	13	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48.2	47.7
阿克隆磨耗量/cm ³	0.168	0.126
回弹值/%	40	35
疲劳生热(4.45 mm, 1 MPa, 55 °C)		
温升/°C	30.9	33.5
永久变形/%	4.9	4.7
终动压缩率/%	18.5	17.4
热空气老化后性能(100 °C×24 h)		
拉伸强度变化率/%	-7	-4
扯断伸长率变化率/%	-34	-42

注:同表1。

具等。经多家工厂实用表明,齐鲁 SBR1778 具有较好的填充性,吃粉性优于 SBR1502(等量填充时,混炼时间明显缩短,增大填充量仍可在较短时间内得到均匀的混炼胶),其硫化胶具有较好的物理性能,在高填充量下各项性能仍保持较好,另外, SBR1778 色相浅、透明度高、着色稳定,是一种优良的非污染型充油 SBR。

2.3 SBR1721

SBR1721 是结合苯乙烯质量分数为 0.40、高芳烃油填充量为 37.5 份的污染型高结合苯乙烯充油 SBR。其最大的优点是抗湿滑性能好,同时具有充油橡胶普遍具有的良好加工性能和屈挠性能。国外目前有美国合成橡胶公司(ASRC SBR1721)、美国的 SYNPOL 公司(SYNPOL SBR1721)、德国的 BUNA 公司(BUNA EM SBR1721)、法国和荷兰的 Shell 公司(CARIFLEX S SBR1721)、意大利的埃尼公司(EUOPRENE SBR1721)等公司生产 SBR1721,近年日本的瑞翁公司和德国的拜耳公司也有 SBR1721 产品问世。

齐鲁橡胶厂自 1999 年开始进行 SBR1721 的开发,并于 2001 年 7 月进行了工业批量试生产。

表3所示为齐鲁 SBR1721 与国外同类产品的性能对比。

由表3可见,齐鲁 SBR1721 基本性能与国外同类产品相当,部分性能稍优。

表 3 齐鲁 SBR1721 与国外同类产品性能对比

性 能	EUROPRENE 齐鲁	
	1721	SBR1721
硫化胶性能(145 °C×35 min)		
邵尔 A 型硬度/度	66	68
300%定伸应力/MPa	10.4	12.1
拉伸强度/MPa	23.7	24.1
扯断伸长率/%	508	530
扯断永久变形/%	25	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47.7	47.1
阿克隆磨耗量/cm ³	0.179	0.120
回弹值/%	14	13
滞后损失/%	33.0	30.0
疲劳生热(4.45 mm, 1 MPa, 55 °C)		
温升/°C	36.6	37.7
永久变形/%	4.7	4.5
终动压缩率/%	19.4	19.2
热空气老化后性能(100 °C×24 h)		
拉伸强度变化率/%	0	-1
扯断伸长率变化率/%	-30	-16

注: 同表 1.

由于 SBR1721 的结合苯乙烯含量高, 因而具有一些特殊的性能, 如能自补强, 易与 NR 或 SBR 并用以提高硫化胶的硬度、降低相对密度, 改进抗湿滑性、耐老化性和电绝缘性, 还可以减小压延和挤出收缩率, 使制品表面光滑。SBR1721 因具有优异的抗湿滑性而成为高速轿车轮胎胎面胶的理想胶种。速度达 190 km·h⁻¹以上的高性能轿车轮胎通常采用 SBR1712 和 SBR1721 并用。同时 SBR1721 还具有硬度高、拉伸强度大等特点, 能满足某些橡胶制品的特殊要求, 在硬质鞋底、鞋跟、胶管、胶辊和地板材料中有着广阔的应用前景。

3 充油 BR

3.1 BR9073

BR9073 是充 37.5 份高芳烃油的污染型充油 BR。齐鲁橡胶厂在原 Ni-Al-B 体系中添加第四组分 D(一种特定的含氧化合物), 再通过调节 Al/B 的用量比就可以制得生产充油 BR 所需的高门尼粘度基础胶。

2001 年, 齐鲁橡胶厂完成了对聚合加料系统、聚合釜搅拌、后处理通风、胶罐充油计量系统、后处理包装线和后处理主要设备的改造, 完成了双线分开, 实现了一条生产线同时生产 BR9000

和 BR9073 两个品种。

表 4 所示为齐鲁 BR9073 与国外同类产品的性能对比。

表 4 齐鲁 BR9073 与国外同类产品性能对比

性 能	Nipol	JSR	齐鲁
	1441	31	BR9073
硫化胶性能(145 °C×35 min)			
邵尔 A 型硬度/度	67	65	66
300%定伸应力/MPa	13.3	12.1	12.6
拉伸强度/MPa	18.8	15.7	17.1
扯断伸长率/%	408	423	401
扯断永久变形/%	5	7	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46.1	44.4	43.0
阿克隆磨耗量/cm ³	0.011	0.015	0.014
回弹值/%	47	43	46
屈挠龟裂(割口法, 5 万转)/mm	22.0	21.3	20.7
疲劳生热(4.45 mm, 1 MPa, 55 °C)			
温升/°C	24	25	23
永久变形/%	3.2	4.5	3.2
终动压缩率/%	13.1	19.8	16.9
热空气老化后性能(100 °C×24 h)			
拉伸强度变化率/%	-18	-4	-7
扯断伸长率变化率/%	-41	-23	-30

注: 同表 1.

由表 4 可见, 齐鲁 BR9073 的基本性能与国外同类产品相当, 部分性能稍优。

BR9073 有良好的加工性能。加工时胶料易与各种配合剂混合, 从而缩短炼胶时间, 降低能量消耗, 提高加工设备生产能力。BR9073 具有高填充性, 可以降低胶料成本。与 NR 和 SBR 并用可获得较好的综合性能。另外, 使用 BR9073 可提高橡胶制品的质量, 用于制造轮胎, 可以提高轮胎的耐磨和抗湿滑性能, 减小轮胎的滞后损失和内生热, 克服胎面老化龟裂及崩花掉块现象, 其效果远优于普通 BR。BR9073 还可用于胶管、胶带和鞋底等橡胶制品。

3.2 BR9053

BR9053 是充 37.5 份环烷油的非污染型充油 BR。国外生产非污染型充油 BR 的厂家有日本合成橡胶公司(JSR 21)、日本瑞翁公司(Nipol 1442J)、美国 B. F. 固特里奇化学公司(CB442)、澳大利亚合成橡胶公司(Austrapol 1251)、巴西考巴波公司(Coperflex EOB65/40)等。国内目前还没有非污染型充油 BR 工业化产品, 但齐鲁橡胶

厂已开发成功,并且已于 2002 年 5 月进行了工业试验。

由于齐鲁 BR9053 尚未工业化生产,在此仅将实验室制备的产品性能列出(见表 5)。

表 5 齐鲁 BR9053 实验室产品性能测试结果

项 目	编 号			
	1	2	3	4
油的质量分数	0.267	0.273	0.271	0.270
生胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]	32.0	36.0	33.5	33.0
混炼胶门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	65.0	79.5	66.5	70.5
硫化胶性能(145℃)				
300%定伸应力/MPa				
硫化 25 min	8.7	9.1	9.4	9.1
硫化 35 min	9.5	9.4	10.2	9.5
硫化 50 min	9.8	9.7	10.2	9.4
拉伸强度(硫化 35 min)/MPa	14.8	15.2	14.2	13.5
扯断伸长率(硫化 35 min)/%	422	432	393	391

由表 5 可见,齐鲁 BR9053 的实验室样品物理性能良好。

BR9053 除具备 BR9073 的性能优点外,还具有非污染型橡胶的特点,可广泛用于轮胎、胶鞋、胶布以及其它浅色或彩色制品。

橡胶小辞典 5 条

防喷胶芯 rubber core for preventing gushing oil 系油井防喷器中起密封作用的橡胶件。分闸板式、旋转式和多效功能型三种。用于石油开发和地质钻探钻井过程中防止井喷。其作用是通过控制系统抱紧各种规格的钻杆及井下用具,封住井口,防止油、气喷出。一般用 NBR 制作,以模压法生产。

石棉橡胶板 asbestos rubber sheet 系用石棉、橡胶、填充料压制的板和片状密封制品。可作为管道法兰、高压容器法兰及各种机械连接面用的密封材料。按配方、性能及用途可分为耐油型、高压型、中压型、低压型、耐酸碱型和绝缘型等类别。使用时一般按要求冲制成各种形状、尺寸的垫片。

石棉橡胶密封制品 asbestos rubber sealer 用石棉、橡胶和其它化工材料制成的密封材料及密封制品统称为石棉橡胶密封制品。此类产品利用石棉的耐高温性(可达 500℃)、高强度和可纺

4 结语

目前,国内外资和合资轮胎企业充油橡胶的用量较大。近年来,国内企业也在积极改进产品配方,提高充油橡胶的使用比例,这使得充油 SBR 的消耗量迅速增大,目前充油 SBR 的用量已占到 SBR 总用量的 20%~30%,年消耗量为 7 万~9 万 t,预计 2003 年该比例将达到 30%~40%,年消耗量在 10 万 t 以上;2005 年该比例将达到 40%~50%,年消耗量达到 19 万~25 万 t。

目前,国内充油 SBR 的年产量为 5 万~6 万 t,其中中华化学工业有限公司的部分产品还要出口,因此国产充油橡胶远不能满足市场需求。

目前,我国已商品化的充油橡胶只有 SBR1712, SBR1778 和 BR9073 这 3 个牌号,各合成橡胶厂虽还试制过 SBR1706-5, BR9071, BR9171, BR9172 和 BR9173,但仍与国外的几百个牌号相差甚远。

齐鲁橡胶厂具有研究和生产充油橡胶的技术基础和生产装置,与国内大专院校、科研院所和橡胶加工企业有长期良好的合作关系,定将在今后为用户提供更多更好的充油橡胶产品。

收稿日期:2002-04-16

性以及橡胶的弹性,来满足各种使用要求。其中橡胶约占 15%左右,主要起粘合作用。按密封功能可分为垫片和填料两大类。主要作为盘根、衬套、垫片、垫圈等应用于各种机器设备中。

石棉橡胶垫圈 asbestos rubber washer 以石棉布或石棉钢丝布与耐热或耐油橡胶粘合经模压硫化制成的环状密封制品。按截面形状可分为圆形、矩形、U 形、V 形以及其它异形截面。用于活塞杆、旋转轴等处密封;在低速运动的填料室中,石棉橡胶垫圈是理想的材料。此类产品可在石油及其产品、惰性气体、水、过热水蒸汽等介质中使用,也能用于腐蚀性较小的介质中。

石棉橡胶复合垫片 composite packing sheet of asbestos rubber 石棉橡胶密封垫片的一种。外层为聚四氟乙烯,内层为石棉胶板、增强石棉胶板或橡胶板。可耐高温高压,具有较好的弹性、较高的强度、较小的垫片系数和较小的比压力。用于 270℃以下使用的管道法兰和高压容器法兰处的密封。