

中国石油环保型充油乳聚丁苯橡胶 新产品开发进展

燕鹏华, 赵洪国, 张皓钧, 梁滔, 蒋文俊

(中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 介绍中国石油天然气集团公司开发的特色SBR1778专用油、环保型橡胶填充油NAP-10和环保型橡胶填充油AP-15的特点以及采用这些油品研制的环保型充油乳聚丁苯橡胶新产品SBR1778E, SBR1723N, SBR1756, SBR1769E和SBR1763E的性能及应用。

关键词: 乳聚丁苯橡胶; 橡胶填充油; 环保型

随着轮胎工业飞速发展, 合成橡胶用量快速增长, 合成橡胶填充油发展迅猛^[1]。合成橡胶填充油分为高芳烃油、芳烃油、环烷油及石蜡基油4种。高芳烃油、芳烃油中的芳烃含量约为40%, 环烷油中环烷烃含量约为40%, 石蜡基油中石蜡烃含量约为65%。高芳烃油中的极性化合物含量较大, 与橡胶的相容性好, 填充高芳烃油的橡胶加工性能良好, 但是颜色深、污染大、毒性大, 为污染型充油橡胶, 而且高芳烃油中的稠环芳烃具有难降解性和环境积累性。石蜡基油与橡胶的相容性差。充油橡胶的加工性能差^[2-3]。

目前, 全球环境问题日益突出, 各种环保法规相继出台, 对橡胶填充油提出了环保新要求。欧盟2005/69/EC指令规定直接投放市场的添加油或用于制造轮胎的橡胶填充油应符合以下要求: 8种多环芳烃(PAHs)[包括BaP苯并(a)芘, BeP苯并(e)芘, BaA苯并(a)蒽, CHR蒽, BbFA苯并(b)荧蒽, BjFA苯并(j)荧蒽, BkFA苯并(k)荧蒽, DBahA二苯并(a, h)蒽]总含量应低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中BaP含量应低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

中国石油天然气集团公司(简称中国石油)结合自身油品资源特性开发了环保型橡胶填充油和相应的环保型充油乳聚丁苯橡胶(ESBR)新产品。其中环保型充油ESBR通过了瑞士SGS认证和德国环

境致癌物生化研究所(BIU)的检测, 完全满足欧盟相关法规要求^[4-5]。

1 环保型橡胶油开发

1.1 SBR1778专用环保型橡胶油

SBR1778用填充油的要求是颜色浅、非污染型、与橡胶相容性好、挥发性小、加工性能好、对硫化胶性能无不良影响。中国石油辽河石化分公司开发的SBR1778专用环保型橡胶油满足欧盟环保法规要求。其理化指标如表1所示。

表1 辽河石化SBR1778专用环保型橡胶油的理化指标

项 目	控制指标	测试标准或方法
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	8.0~12.0	GB/T 265—1988
色度	< 1.5	SH/T 0168—1992
闪点(开)/℃	≥ 195	GB/T 3536—2008
稠环芳烃(PCA)含量/%	< 3	IP 346—2000
BaP含量/(mg·kg ⁻¹)	< 1	EPA 8270D—2007
8种PAHs总含量/(mg·kg ⁻¹)	< 10	EPA 8270D—2007
碳型分析		
C _A /%	8.0~12.0	SH/T 0725—2002
C _P /%		SH/T 0725—2002
C _N /%		SH/T 0725—2002

在橡胶制品生产过程中,充油SBR1778加工性能良好,易与各种配合剂共混,可以简化炼胶程序,缩短炼胶时间,提高生产效率和生产能力,降低能源消耗和生产成本,且价格较为低廉,具有很强的优势。环保型充油SBR1778可在国内现有丁苯橡胶装置上进行工业化生产,因此SBR1778专用环保型橡胶油应用前景广阔。

1.2 环保型橡胶油NAP-10

中国石油克拉玛依石化公司开发出环保型橡胶油NAP-10,其理化性能如表2所示。NAP-10中BaP含量为 $0.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,8种PAHs总含量为 $6.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,满足欧盟2005/69/EC指令要求。

表2 环保型橡胶油NAP-10的理化分析结果

项 目	NAP-10	测试标准或方法
运动粘度 (100°C) / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	23.33	GB/T 265—1988
密度 (20°C) / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	925.0	GB/T 1884—2000
闪点 (开) / $^\circ\text{C}$	245	GB/T 3536—2008
苯胺点 / $^\circ\text{C}$	92	GB/T 262—2010
酸值 / ($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	1.04	GB/T 4945—2002
折光率ND20	1.5084	ASTM D 1747—2009
粘重常数 (VGC)	0.8467	ASTM D 2501—2005
PCA含量/%	2.6	IP 346—2000
BaP含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.21	GC/MS
8种PAHs总含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	6.75	GC/MS
碳型分析		
C_A /%	10.4	SH/T 0729—2004
C_N /%	35.5	SH/T 0729—2004
C_P /%	54.1	SH/T 0729—2004

1.3 环保型橡胶油AP-15

中国石油辽河石化分公司开发的环保型橡胶油AP-15理化分析结果如表3所示,该产品满足欧盟环保法规的要求。

2 环保型充油ESBR新产品开发

2.1 SBR1778E

SBR1778E是填充37.5% (质量分数,下同) SBR1778专用环保型橡胶油的非污染型充油

表3 环保型橡胶油AP-15的理化分析结果

项 目	实测值	测试标准或方法
运动粘度 / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
40°C	454.9	GB/T 265—1988
100°C	20.14	GB/T 265—1988
密度 (20°C) / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	935.0	GB/T 1884—2000
闪点 / $^\circ\text{C}$	248	GB/T 3536—2008
凝点 / $^\circ\text{C}$	14	GB/T 510—1983
酸值 / ($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	1.90	GB/T 4945—2002
折光率ND20	1.5148	ASTM D 1747—2009
PCA含量/%	0.96	IP 346—2000
芳烃含量 ¹⁾ / %	95	SN/T 2380—2009
8种PAHs总含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	未检出	GC/MS
碳型分析		
C_A /%	14.5	SH/T 0729—2004
C_N /%	36.7	SH/T 0729—2004
C_P /%	48.8	SH/T 0729—2004

ESBR,结合苯乙烯含量为23.5%,使用环保型终止剂和混合型防老剂。SBR1778E广泛应用于轮胎、胶鞋、胶布等浅色、彩色及透明橡胶制品。

SBR1778E新产品在中国石油兰州石化公司合成橡胶厂丁苯橡胶装置上进行生产,委托国家合成橡胶质量监督检验中心对产品性能进行测试,结果如表4所示。从表4可以看出,SBR1778E各项性能均满足技术指标要求。

将SBR1778E生胶样品送至德国橡胶工业研究院 (DIK) 进行亚硝基胺类化合物检测,样品未检测出10类亚硝基胺类化合物[N-亚硝基二甲胺 (NDMA); N-亚硝基甲乙胺 (NMEA); N-亚硝基二乙胺 (NDEA); N-亚硝基二丙胺 (NDPA); N-亚硝基二丁胺 (NDBA); N-亚硝基哌啶 (NPIP); N-亚硝基吡咯烷 (NPYR); N-亚硝基吗啉 (NMOR); N-亚硝基甲基苯胺 (NMPA); N-亚硝基乙基苯胺 (NEPA)], SBR1778E满足普通用途橡胶的环保标准要求。

将SBR1778E生胶样品送至BIU进行PAHs含量检测,结果如表5所示。从表5可以看出,SBR1778E的PAHs含量满足欧盟2005/69/EC指令要求。

表4 SBR1778E性能检测结果

项 目	实测值	控制指标	测试标准或方法
挥发分含量/%	0.10	≤0.75	GB/T 6737—2007
灰分含量/%	0.10	≤0.50	GB/T 4498—1997
有机酸含量/%	4.24	3.90~6.80	GB/T 8657—2000
皂含量/%	0.01	≤0.50	
油含量/%	27.20	24.3~30.3	SH/T 1718—2002
结合苯乙烯含量/%	24.30	22.5~24.5	GB/T 8658—1998
生胶门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	45	42~56	GB/T 1232.1—2000
硫化胶性能 (145 °C × 35 min)			
300%定伸应力/MPa	13.8	10.0~16.0	GB/T 528—2009
拉伸强度/MPa	21.3	≥16.7	GB/T 528—2009
拉断伸长率/%	432	≥380	GB/T 528—2009

表5 SBR1778E中8种PAHs含量

稠环芳烃	含量/(mg · kg ⁻¹)
苯并(a)蒽	0.014
蒽	0.032
苯并(b)荧蒽	0.010
苯并(k)荧蒽	0.002
苯并(a)芘	0.001
二苯并(a,h)蒽	0.001
苯并(e)芘	0.014
苯并(j)荧蒽	0.002
总计	0.075

2.2 SBR1723N

SBR1723N新产品(填充环保型橡胶油NAP-10)在中国石油兰州石化公司合成橡胶厂丁苯橡胶装置上生产,委托国家合成橡胶质量监督检验中心对产品性能进行测试,结果如表6所示。从表6可以看出,SBR1723N的各项性能均满足技术指标要求。

将SBR1723N生胶样品送至DIK进行亚硝胺类化合物检测,未检测出10类亚硝基胺类化合物,SBR1723N满足普通用途橡胶的环保标准要求。

将SBR1723N生胶样品送至BIU进行8种PAHs含量检测,结果见表7。从表7可以看出,SBR1723N的PAHs含量满足欧盟2005/69/EC指令要求。

表6 SBR1723N性能检测结果

项 目	实测值	技术指标	测试方法
挥发分含量/%	0.30	≤0.60	GB/T 6737—2007
灰分含量/%	0.07	≤0.50	GB/T 4498—1997
有机酸含量/%	4.61	3.90~5.70	GB/T 8657—2000
皂含量/%	0.09	≤0.50	GB/T 8657—2000
油含量/%	28.86	24.3~30.0	SH/T 1718—2002
结合苯乙烯含量/%	23.40	22.5~24.5	GB/T 8658—1998
生胶门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	45	42~56	GB/T 1232.1—2000
混炼胶门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	55	≤70	GB/T 1232.1—2000
硫化胶性能 (145 °C × 35 min)			
300%定伸应力/MPa	13.7	11.6~16.6	GB/T 528—2009
拉伸强度/MPa	22.5	≥18.4	GB/T 528—2009
拉断伸长率/%	441	≥370	GB/T 528—2009

表7 SBR1723N的8种PAHs含量

稠环芳烃	含量/(mg·kg ⁻¹)
苯并(a)蒽	0.010
蒽	1.300
苯并(b)荧蒽	0.169
苯并(k)荧蒽	0.059
苯并(a)芘	0.025
二苯并(a,h)蒽	0.129
苯并(e)芘	1.300
苯并(j)荧蒽	0.009
总计	1.729

2.3 SBR1756

SBR1756是一种填充37.5%环保型橡胶油NAP-10的高性能环保型充油ESBR, 结合苯乙烯含量为31.5%, 具有优异的抗湿滑性能, 特别适合用作高性能轮胎胎面胶。目前, 石油化工研究院已经完成小试和中试技术开发, 将择机进行工业化试生产。

2.4 SBR1769E

SBR1769E新产品是填充37.5%重环烷油(中国石油辽河石化分公司环保型橡胶油AP-15)的高性能环保型充油ESBR, 结合苯乙烯含量40%, 具有优异的抗冰滑性能和抗湿滑性能, 特别适合用作高性能轮胎胎面胶, 在硬质鞋底、鞋跟、胶管、胶带和地板材料等橡胶制品中也有广阔的应用前景。SBR1769E性能如表8所示。

表8 SBR1769E性能检测结果

项 目	检测结果	技术指标	测试方法
挥发分含量/%	0.36	≤0.75	GB/T 6737—2007
灰分含量/%	0.13	≤0.40	GB/T 4498—1997
有机酸含量/%	4.61	3.90~5.70	GB/T 8657—2000
皂含量/%	0.17	≤0.50	GB/T 8657—2000
油含量/%	25.50	25.3~29.3	SH/T 1718—2002
结合苯乙烯含量/%	39.20	38.5~41.5	GB/T 8658—1998
生胶门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	49	47~57	GB/T 1232.1—2000
硫化胶性能(145℃×35min)			
300%定伸应力/MPa	13.9	9.5~15.5	GB/T 528—2009
拉伸强度/MPa	20.5	≥19.0	GB/T 528—2009
拉断伸长率/%	436	≥420	GB/T 528—2009

2.5 SBR1763E

SBR1763E是填充37.5%重环烷油(中国石油辽河石化分公司环保型橡胶油AP-15)的环保型充油ESBR, 结合苯乙烯含量为23.5%, 具有良好的加工性能和物理性能, 耐磨性能优异, 适用于轮胎、输送带、胶管及一般深色工业制品。SBR1763E性能如表9所示。

3 结语

中国石油辽河石化分公司和克拉玛依石化分公

司结合自身油品资源特性分别开发了SBR1778专用环保型橡胶油、环保型橡胶填充油NAP-10和环保型橡胶填充油AP-15等。中国石油石油化工研究院对ESBR基础胶合成技术进行了结合苯乙烯含量控制、相对分子质量及其分布控制、充油工艺研究及橡胶配方设计研究, 并联合兰州石化公司成功开发出结合苯乙烯含量为23.5%的环保型SBR1778E, SBR1723N, SBR1763E, 结合苯乙烯含量为40%的SBR1769E等新产品。期待结合苯乙烯含量31.5%的SBR1756尽快工业化生产, 实现不同结合苯乙烯含

表9 SBR1763E性能检测结果

项 目	实测值	技术指标	测试方法
挥发分含量/%	0.10	≤0.75	GB/T 6737—2007
灰分含量/%	0.06	≤0.50	GB/T 4498—1997
有机酸含量/%	4.59	3.90~5.70	GB/T 8657—2000
皂含量/%	0.14	≤0.50	GB/T 8657—2000
油含量/%	26.40	25.3~29.3	SH/T 1718—2002
结合苯乙烯含量/%	23.20	22.5~24.5	GB/T 8658—1998
生胶门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	44	38~52	GB/T 1232.1—2000
硫化胶性能 (145 °C × 35 min)			
300%定伸应力/MPa	14.2	8.8~14.6	GB/T 528—2009
拉伸强度/MPa	21.1	≥17.6	GB/T 528—2009
拉断伸长率/%	453	≥410	GB/T 528—2009

量环保型充油ESBR系列化制造。

现状[J]. 弹性体, 2011, 21 (1): 104-108.

参考文献:

- [1] 李晶, 魏绪玲, 赵玉中. 国内外橡胶填充油生产现状和中国石油发展建议[J]. 弹性体, 2012, 22 (4): 83-86.
- [2] 白玉光, 王玉瑛, 李树丰. 充油丁苯橡胶生产及研发

- [3] 袁彦华, 孙连军, 郭秀兰. 多环芳烃化合物环境污染研究[J]. 环境与健康, 1999, 16 (5): 16-23.
- [4] 白雪涛, 窦艳丽, 牟建新, 等. 橡胶在轮胎中的应用及研究进展[J]. 弹性体, 2010, 20 (4): 88-92.
- [5] 王桂轮, 胡杰. 欧盟REACH法规及我国SR企业对策[J]. 橡胶工业, 2008, 55 (3): 186-189.

Development of New Environmentally Friendly Oil Extended ESBR in CNPC

Yan Penghua, Zhao Hongguo, Zhang Haojun, Liang Tao, Jiang Wenjun

(CNPC Lanzhou Petrochemical Research Center, Lanzhou 730060, China)

Abstract: This paper introduces new environmentally friendly rubber filling oils and new emulsion SBR products based on those oils, which are all developed by China National Petroleum Corporation (CNPC). The oils are special filling oil for SBR1778, NAP-10 and AP-15. The oil extended emulsion SBR products include SBR1778E, SBR1723N, SBR1756, SBR1769E and SBR1763E. The properties and applications of the new SBR products are also presented.

Keywords: ESBR; oil extended rubber; environmentally friendly