

环保橡胶油的开发及应用

郭新军

(中海油气开发利用公司, 北京 100029)

摘要:介绍环保橡胶油的开发及应用情况。随着对含有大量多环芳烃的非环保橡胶油会对环境和生物造成严重毒害越来越深刻的认识,国内外均在积极开发绿色环保橡胶油。目前市场上轮胎用环保橡胶油主要有处理芳烃油、浅抽油或浅度精制油、残渣油和重环烷油或环烷油,通过橡胶油的粘重常数可以判断橡胶油的类型并预测橡胶油的使用性能。我国环保橡胶油的开发和推广刚刚起步,规模较小,但采用国产环保橡胶油替代进口产品必将成为环保橡胶油的发展趋势。

关键词:橡胶油;环保;轮胎;应用性能

中图分类号:TQ330.38⁺4 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)02-0073-05

橡胶填充油是橡胶生产过程中加入的一种特殊的石油产品,能够显著改善橡胶的理化性能和加工性能,其应用于橡胶制品的制造过程时又称为橡胶加工油或橡胶软化剂,简称橡胶油。芳香基橡胶油(也称为芳烃油,DAE)因芳烃含量高,与橡胶相容性好,能够赋予轮胎良好的使用性能且成本低廉,在国内外充油橡胶和轮胎生产中曾经得到大量的应用。但是,DAE中含有大量的多环芳烃,这些物质在轮胎的加工、使用以及废弃物处理中会对环境造成污染,且对人体具有致癌作用,因此在使用上受到了越来越严格的限制。以欧盟国家为代表的发达国家纷纷出台了限制多环芳烃的环保法规,其中最具代表性的是欧盟的REACH法规(《关于化学品注册、评估、授权和限制》),该法规的XⅦ附则对轮胎用橡胶油中多环芳烃的总含量以及某些特定多环芳烃的含量都进行了非常明确的限制。这些法规的实施给我国从事橡胶制品及助剂生产和出口的相关企业造成了很大压力,开发满足环保限令的橡胶油(即环保橡胶油)成为行业内外共同的呼声。

在巨大的压力面前,国内外众多橡胶油生产商及轮胎用橡胶生产商积极应对,以中国海洋石油总公司(简称中海油)为代表的国内橡胶油生产

商结合各自优势,以高度的责任感迅速实现了环保橡胶油的国产化,新型环保橡胶油不断问世并投放市场。本文综合介绍国内环保橡胶油的开发及应用现状。

1 研发环保橡胶油的必要性

绿色环保轮胎是指能够降低油耗和汽车废气排放量、减少环境污染的轮胎,需要从选择合适的胶种和配合助剂以改进轮胎胎面胶配方入手,再辅以轮胎结构设计的优化创新以达到制造目的。纵看世界轮胎的发展历程,轮胎的多功能化已成为世界轮胎工业新一轮技术革命的趋势。而轮胎的绿色环保化与多功能化是相互交织在一起的,体现在3个方面:一是新材料的应用,溶聚丁苯橡胶(SSBR)得到了前所未有的重视,新型助剂如白炭黑、环保橡胶油得到了推广应用;二是设计方法的改进,安全轮胎、防水滑轮胎、智能轮胎和仿生轮胎得到了发展;三是生产工艺的改进,开炼低温连续混炼技术、电子辐射硫化技术、高温充氮硫化工艺技术相继得到开发。总体来看,轮胎产品和生产技术的研究方向就是安全、环保和节能^[1]。自2012年起,欧盟、美国、韩国和日本等国家和地区又纷纷出台了轮胎标签法规,要求对轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能、耐磨性能和噪声等性能做出标识,中国、巴西和墨西哥等国家也可能会在未来2~3年内出台类似法规^[2]。可以预见,高性能、

作者简介:郭新军(1964—),男,河南商水人,中海油气开发利用公司高级经济师,硕士,主要从事沥青、环保燃料油和环保橡胶油销售方面的管理工作。

环保的轮胎将会成为市场的宠儿,这将进一步推动新材料、新设计方法和新工艺的改进与应用。

轮胎技术的进步必然会推动原材料的升级,操作简便、耐磨性能好、生热和滚动阻力低、抗湿滑性能良好、与新材料适应性好、价格适中成为橡胶和轮胎行业对环保橡胶油的发展提出的要求。当然,环保也是一个不容忽视的必要前提。自2010年起,欧盟在 REACH 法规中就明确规定在其境内禁止加工、销售和使用含有过量多环芳烃的轮胎产品。除欧盟以外,美国、日本、韩国等国家最近也出台了类似的环保法规,限制轮胎及原材料中特定多环芳烃物质的含量。面对各发达国家筑起的技术性贸易壁垒,作为世界第一轮胎出口大国,我国却一度没有国产环保橡胶油面世,使得国内众多橡胶及轮胎厂家不得不使用高价的进口环保橡胶油,且由于外国厂商产能有限以及某些商业策略,国内用户经常陷入不是买不起就是买不到的困境。因此,研制高性能、绿色环保橡胶油是亟需解决的问题。

2 环保橡胶油的研究现状

市场上出现的轮胎用环保橡胶油归纳起来主要有以下几种:处理芳烃油(TDAE)、浅抽油或浅度精制油(MES)、残渣油(RAE)、重环烷油(HNAP)和环烷油(NAP)。其中,TDAE是通过加氢精制或溶剂精制方法对 DAE 进行再精制,

除去有毒的多环芳烃化合物而成。NAP 是以环烷基原油馏分油经溶剂精制或适当条件加氢精制而成。MES 是馏分油经溶剂浅度精制或采用加氢工艺浅度精制而成,如果原料为石蜡基,则还需经过脱蜡精制。RAE 是以减压渣油为原料,经溶剂脱沥青,再经溶剂精制而成。有些观点认为 TDAE 是目前最好的 DAE 替代品,RAE 和 HNAP 次之,MES 和 NAP 处于同一水平,效果较差。但实际上,前 3 种产品是以工艺命名而重环烷油和环烷油是以产品性质命名的。从生产者的角度来看,由于生产环保橡胶油的原料存在巨大差异,工艺不同产品性质也可能类似,工艺相同产品性质也可能不同,不仅生产者对自身产品的命名存在争议,也在一定程度上给下游用户选油方面造成了困扰。2010 年,国际合成橡胶制造者协会发布的环保型乳聚丁苯橡胶(ESBR)牌号规则表^[3]将环保橡胶油分为了 TDAE, MES, HNAP, NAP 和 RAE,并规定了这些油品填充 ESBR 的牌号,橡胶油生产商和用户都能从这份表格上的数据明确自己产品所属类型。

3 环保橡胶油的典型产品及应用特性

表 1 列出了国内市场上主流环保橡胶油的类型及主要理化性质。

表 1 中前 6 种是环保橡胶油产品。对比表 1 数据可以非常明显地看出,与 DAE 相比,橡胶油

表 1 国内市场上主流环保橡胶油的类型及主要理化性质

项 目	TDAE	MES	HNAP	NAP	HNAP	RAE	DAE
牌号	Vivatec 500	Catenex SNR	ZL 2-322	NAP 10	Nytex 8450	Flavex 595	KA 8030
生产商	德国汉圣 ¹⁾	美国壳牌 ²⁾	中海油	中石油 ³⁾	瑞典尼纳斯 ⁴⁾	美国壳牌 ²⁾	中石油 ³⁾
密度(15 ℃)/(Mg·m ⁻³)	0.95	0.909	0.95 ⁵⁾	0.925 ⁵⁾	0.94	0.965	1.002
运动粘度(100 ℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	19	14	20	23	15.9	62	28
倾点/℃	24	-6	-6	-6	-6	33	27
苯胺点/℃	68	93	85	97	82	82	50
粘重常数	0.890	0.850	0.885	0.844	0.872	0.920	>0.94
碳原子所占比例 ⁶⁾ /%							
C _A	25	12	13	10	14	30	43
C _P	45	58	32	40	43	45	26
C _N	30	30	55	50	43	25	31

注:1)德国汉圣化工集团;2)美国壳牌石油公司;3)中国石油天然气集团公司;4)瑞典尼纳斯石油公司;5)20 ℃;6)C_A, C_N 和 C_P 分别表示芳烃、环烷烃和链烷烃中碳原子数占整个分子碳原子总数的百分数。

在实现环保化的同时,也导致了密度降低,苯胺点升高,粘重常数减小和 C_A 下降的结果。张新军等^[4-5]针对橡胶油环保化所带来的影响进行了非常深入的研究,证明在橡胶油环保化后,用作 ESBR 填充油时,橡胶的加工性能和物理性能总体会变差,但填充环保橡胶油的硫化胶则具有较好的耐磨性能,较低的玻璃化温度(T_g)和压缩温升,较小的滚动阻力和稍差的抗湿滑性能;用作 SSB_R 填充油时表现则明显不同,除了采用 RAE 时硫化胶耐磨性能稍差之外,各环保橡胶油填充的 SSB_R 在耐磨性能和滚动阻力方面均有所改善,尤其值得指出的是抗湿滑性能没有受到明显影响。所以对于 ESBR 而言,橡胶油的环保化必然需要对配方进行相应调整,而 SSB_R 则较好地适应了橡胶油的环保化,这代表了新的发展方向。

必须指出的是,在推进橡胶油环保化的过程中不能忽略橡胶和轮胎生产时对橡胶油的基本要求,否则难以满足用户需求。例如,粘度过低的橡胶油由于会导致橡胶门尼粘度下降过快而难以应用于轮胎用橡胶及轮胎的生产中;而应用 RAE 则会导致橡胶轮胎的耐磨性能变差,同时由于其

常温下呈现固态以及具有很高的高温运动粘度,下游用户需要准备特殊的管线设备^[6]。目前,HNAP 的主流产品是中海油的 ZL 2-322 和瑞典尼纳斯石油公司的 N_{ytex} 8450,2 种产品的共同特点是在保留一定芳烃含量(C_A 大于 10%)的同时拥有非常高的环烷烃含量,这既能满足橡胶油与橡胶的相容性要求,又能赋予橡胶良好的使用性能。中石油的 NAP 10 也具有类似芳烃与高环烷烃共存的特点,但尚不清楚该产品的牌号分类。

无论是上游的橡胶油生产者还是下游的橡胶油用户都非常关心如何通过常规指标判断橡胶油的使用性能,橡胶油行业最负盛名的美国太阳石油公司进行了大量研究之后公开了一种橡胶油的分类方法,如表 2 所示,通过橡胶油的粘重常数判断橡胶油类型,而橡胶油类型与其使用性能直接相关,据此判断橡胶油的使用性能。国内也有学者认可此观点,认为对于一种橡胶而言,橡胶油的最大允许用量与橡胶油的粘重常数密切相关。一般情况下,橡胶油的粘重常数值越高,其能够均匀掺入的量也越大,迁移倾向越小^[7]。

表 2 美国太阳石油公司橡胶油分类方法

项 目	石蜡基油	类环烷基油	环烷基油	类芳香基油	芳香基油
粘重常数	0.790~0.819	0.820~0.849	0.850~0.899	0.900~0.939	0.940~0.999
碳原子所占比例 ¹⁾ /%					
C_A	0~10	0~15	10~30	25~40	35~50
C_P	35~75	50~65	35~55	25~45	20~35
C_N	20~35	25~40	30~45	20~45	20~40

注:1)同表 1 注 6)。

从表 1 和 2 数据可以看出,表 1 中所有的环保橡胶油都已经不属于芳香基油,其中,美国壳牌石油公司的 Flavex 595 属于类芳香基油,德国汉圣化工集团的 Vivat_{ec} 500 和中海油的 ZL 2-322 同属于环烷基油和类芳香基油过渡品质,可以认为是环烷基-类芳香基油,瑞典尼纳斯石油公司的 N_{ytex} 8450 和美国壳牌石油公司的 Caten_{ex} SNR 同属于环烷基油,中国石油天然气集团公司的 NAP 10 则属于类环烷基油与环烷基油的过渡型产品。

近年来,国内学者在环保橡胶油的性能认识与比较方面也进行了大量研究工作,曹晖^[8]将

HNAP,TDAE,RAE 与 DAE 进行了性能对比;聂万江等^[9]将 TDAE,MES 与 DAE 进行了对比;付玉娥等^[10]在不同配合胶种下对各种油品进行了对比,对比结果也佐证了可以采用粘重常数判断橡胶油使用性能的观点,表 3 和 4 列出了部分测试结果。

综上所述,表 1 所列环保橡胶油与 DAE 的接近程度依次为:Flavex 595>Vivat_{ec} 500≈ZL 2-322>N_{ytex} 8450>Caten_{ex} SNR>NAP 10,其使用性能排序亦然。环保橡胶油生产者和用户可以通过粘重常数判断橡胶油所属类型,进而初判其使用性能。

表3 环保橡胶油对硫化胶耐磨性能及抗湿滑性能的影响

项 目	国产环保 橡胶油	进口 TDAE	DAE
天然橡胶(NR)胶料			
耐磨性能指数			
综合条件 ¹⁾	99	102	100
苛刻条件 ²⁾	98	103	100
抗湿滑性能指数	98	96	100
NR/丁苯橡胶(SBR)胶料			
耐磨性能指数			
综合条件 ¹⁾	100	102	100
苛刻条件 ²⁾	101	104	100
抗湿滑性能指数	100	97	100

注:1)倾角 9°,速度 10 km·h⁻¹;2)倾角 16°,速度 25 km·h⁻¹。

表4 采用不同环保橡胶油硫化胶的动态力学数据

项 目	国产环保 橡胶油	进口 TDAE	DAE
NR 胶料			
损耗因子(tanδ)			
0℃	0.220	0.231	0.218
60℃	0.174	0.168	0.189
T _g /℃	-37.1	-37.9	-37.2
NR/SBR 胶料			
tanδ			
0℃	0.233	0.232	0.246
60℃	0.190	0.195	0.216
T _g /℃	-26.8	-25.3	-25.2

4 国内环保橡胶油的发展

从橡胶油生产商和下游用户的相互适应情况来看,目前对芳烃油替代品的要求分成两种趋势:一种趋势是追求高 C_A 值,典型代表是德国汉圣化工集团和美国壳牌石油公司产品,使用原料为石蜡基的馏分油或沥青烯;另一种趋势是以环烷基馏分油为原料,发挥资源特性,追求高环烷基含量的同时具有较高的芳烃含量,典型代表产品是中海油的 ZL 2-322。与此同时,各企业为了保持持续的竞争力,正在开发更多的环保橡胶油产品,呈现出国营、民营齐头并进的局面。

中石油克拉玛依石化公司在环保橡胶油的研究方面起步很早,2009 年以高压加氢工艺生产出牌号为 NAP 10 的环保橡胶油,2010 年又开发出改进牌号 NAP 1004 环保橡胶油^[11]。中海油在 2009 年成功研制出第 1 代国产环保橡胶油以后,

迅速扩大了市场,目前已经成长为国内最大的本土环保橡胶油生产商,并已实现了向韩国和越南的出口。2012 年,中海油实现了重大技术突破,又相继开发两种新型环保橡胶油,其中高档产品的 C_A 值达到了 20% 左右,目前正在加紧推进工业化工作。中国石油化工集团公司(简称中石化)济南分公司利用中石化石油化工科学研究院开发的 ARE 溶剂抽提技术^[12]建设了 7 万 t·a⁻¹ 的工业化装置,该装置以溶剂精制的抽出油为原料,生产的环保橡胶油 C_A 值可达 20% 以上。2010 年,中石油辽河石化分公司自主研发了环保橡胶油 LHF 22,C_A 值可达 17%,目前正在积极调整装置实现工业化^[13]。民营企业也积极地投入到环保橡胶油的国产化工作当中,苏州久泰集团公司 JT 系列环保橡胶油、山东天源化工有限公司(简称山东天源)的 TY 系列环保橡胶油和山东江山高分子材料有限公司的 JS 系列环保橡胶油都已经开发成功,目前正处于市场推广阶段。国内部分企业开发的环保橡胶油的理化性质如表 5 所示。

表5 国内部分企业开发中的环保橡胶油的理化性质

项 目	生产厂家				
	中海油	中海油	中石油	中石化	山东天源
密度(20℃)/ (Mg·m ⁻³)	0.96	0.94	0.95	0.95	0.95
运动粘度(100℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	25.0~ 28.0	18.3	22.5	22.7	19.5
苯胺点/℃		92	69		
粘重常数	0.89	0.87	0.89		0.89
碳原子所占 比例 ¹⁾ /%					
C _A	18~22	12	17	20	23
C _P	36~40	44	36	39	39
C _N	40~42	44	47	41	38

注:1)同表 1 注 6)。

5 结语

绿色环保橡胶油的研究和应用迫在眉睫,而我国环保橡胶油的开发、推广刚刚起步,生产规模还较小。由于环保橡胶油的巨大市场前景和可观的经济效益,以及我国轮胎出口对环保橡胶油的大量迫切需求,在欧盟环保指令已开始正式实施

的大环境下,国产环保橡胶油的开发和大规模批量生产,用国产环保橡胶油替代进口环保橡胶油必将成为环保橡胶油的发展趋势。同时,各发达国家和地区轮胎标签法规的相继实施,对轮胎燃油效率、湿地抓着性能和滚动阻力提出了更高的要求,这一方面要求轮胎生产商改进配方以及采用更优质的胶种,另一方面也对环保橡胶油的产品质量提出更高的要求,从而要求有实力的橡胶油生产商投入更多的力量进行环保橡胶油的生产技术改进和新产品研制。以中海油为代表的国内众多环保橡胶油生产企业在实现环保橡胶油国产化之后,又不断开发生产高端产品,相信必将对橡胶油工业今后的发展起到重要作用,并推动国产环保橡胶油市场的不断成长。

参考文献:

- [1] 陈志宏. 高性能子午线轮胎及其原材料发展趋势[A]. 第八届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C]. 大连:全国橡胶工业信息中心,2012:1-22.
- [2] 范汝良. 从全球橡胶工业发展看中国橡胶助剂发展策略[A]. 第八届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C]. 大连:全国橡胶工业信息中心,2012:98-122.

- [3] IISRP. Non-labeled E-SBR Grades[EB/OL]. <http://www.iisrp.com/Non-labeled%20SBRs.pdf>,2012-11-06.
- [4] 张新军,牟守勇,吴琴红,等. 石油系橡胶油对丁苯橡胶性能的影响(一)[J]. 橡胶科技市场,2012,10(4):14-20.
- [5] 张新军,牟守勇,吴琴红,等. 石油系橡胶油对丁苯橡胶性能的影响(二)[J]. 橡胶科技市场,2012,10(5):12-16.
- [6] 张新军,马维德,曾季,等. 环保芳烃油对溶聚丁苯橡胶工艺性能的影响[J]. 轮胎工业,2012,32(3):151-155.
- [7] 安孟学. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002:948-961.
- [8] 曹晖. 几种环保油的性能对比[J]. 轮胎工业,2010,30(9):542-546.
- [9] 聂万江,赵平,李文东,等. 环保油对 SBR 胶料性能的影响[J]. 轮胎工业,2007,27(10):596-601.
- [10] 付玉娥,孙元碧,陈宏,等. 国产环保橡胶油在胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2010,57(4):230-234.
- [11] 佚名. 瞄准市场 6 年闯出一片天[EB/OL]. http://www.tianshannet.com.cn/special/2009klmy/2011-09/27/content_6205954.htm,2011-09-27.
- [12] 王玉章,吴艳萍,施昌智,等. 环保型芳烃橡胶填充油抽提工艺开发与工业应用[J]. 石油炼制与化工,2011,42(7):1-4.
- [13] 孙井侠,黄鹤,刘海澄. 轮胎用环境友好型橡胶填充油的研究开发[J]. 橡胶科技市场,2007,5(9):13-15.

收稿日期:2012-12-10

国内外简讯 5 则

△2012 年 12 月 4 日,作为广州市华南橡胶轮胎有限公司控股子公司的广州市丰力橡胶轮胎有限公司顺利通过了广州市和从化市安监局相关领导对其创建“广州市安全文化建设示范企业”成果的验收。这一成果的获得归功于该公司完整的安全管理体系和全员参与的安全文化。

(广州市华南橡胶轮胎有限公司 陈晓帆)

△风神轮胎股份有限公司在广西柳工机械股份有限公司 2012 年度供应商绩效综合评定活动中被评为“AAA 级优秀供应商”,这是该公司连续第 9 年获此殊荣,同时也成为广西柳工机械股份有限公司供应商中唯一获此殊荣的轮胎企业。

(风神轮胎股份有限公司 薛红英)

△风神轮胎股份有限公司董事长王锋在 2013 年国内维修市场营销年会上指出:2013 年公司的国内维修市场营销模式是对弱势市场以增长策略为主进行提升,强势市场以价值策略为主进行提升;同时在客户满意、股东满意和员工满意的

引领下,以“聚焦产品、关爱产品”为年度工作主题,针对产品外观质量和内在性能打赢几个攻坚战,使产品明显上档次,使风神品牌在国内维修市场占有率显著提高。

(风神轮胎股份有限公司 薛红英)

△目前,国外轮胎通过 Facebook(脸谱)和 Twitter(推特)等社交网络服务网站实现的销售额已经超过其销售总额的 50%。该领域的竞争将越来越激烈,尤其是在大牌轮胎厂商之间。

TP(www.tyreprass.com),2012-12-06

△2012 年 12 月 5—8 日第 11 届国际矿山机械展(IMME2012)在印度加尔各答展览中心举办,阿波罗轮胎在该展会上展出了其首条 XTRAX 40.00—57 轮胎,这是印度本土轮胎企业目前有能力生产的最大规格工程机械轮胎。该轮胎适配矿山常用的 240 t 自卸翻斗车,每条轮胎需消耗橡胶 1.9 t、炭黑 750 kg、锦纶帘布 350 kg 以及其他橡胶助剂 0.5 t。

TP(www.tyreprass.com),2012-12-10