

# 环烷基油——理想的橡胶增塑剂

薛小栋

(尼纳斯石油(上海)有限公司, 上海 200122)

摘要: 在欧洲, 对芳烃抽提油使用的限制已经成为轮胎和橡胶行业生产商的热门话题。出于环保和健康的考虑, 选择合适的增塑剂替代品种已经势在必行。环烷基油的技术和环保优势因而得以体现。尼纳斯石油是世界上最大的环烷基油公司, 对其产品在橡胶生产中的应用做了深入的研究和对比。

关键词: 增塑剂; 环烷基油; 橡胶; 环保

## 1 前言

矿物油是橡胶生产中常用的增塑剂(橡胶填充油), 按照烃类组成的不同, 可以分为石蜡基, 环烷基和芳香基三种。传统上, 橡胶生产商倾向于使用芳烃抽提油(即芳香基油), 用于 NR、SBR 等极性较强的胶种, 使用石蜡基油品用于 EPDM、IR 等极性较弱的胶种。芳烃抽提油价格低廉, 而且从纯技术角度考虑一般情况下使用效果良好。但是随着毒性和环境影响等方面的因素日益受到人们的关注, 以及炼油工艺的提高和进步, 芳烃抽提油的使用和供应受到越来越多的限制。试验证明, 同样具有良好相容性能, 同时更环保的环烷基油成为最佳的替代物之一。

尼纳斯石油公司作为世界上最大的环烷基油生产和供应商, 对环烷基油在橡胶生产应用方面进行了大量深入的研究对比工作。试验结果表明, 尼纳斯公司的环烷基油品不仅可以完全取代芳烃抽提油用于极性橡胶的生产, 同时也可以用于 EPDM 等非极性橡胶的生产, 并且不影响最终产品性能。

本文介绍了欧洲限制芳烃抽提油使用的法规的出台情况, 以及尼纳斯环烷基油在多种橡胶试验中的数据对比, 具有很好的参考价值。

## 2 芳烃抽提油的使用受到限制

尽管从纯技术角度考虑, 芳烃抽提油使用效果良好, 但是由于环境保护和健康因素的原因, 在全世界范围, 这类橡胶增塑剂的使用已经受到了

严格的控制。而且随着炼制工艺的提高, 这种原先供应充足的油料也开始面临供应不足的问题。

### 2.1 欧洲关于在轮胎中限制使用芳烃抽提油法规的出台

关于芳烃抽提油对人体健康和环境影响的顾虑其实由来已久, 橡胶工业制造商们也早就担心, 含有致癌苯环的芳烃油对工人和工作环境有着严重的不良后果。这种担忧近 10 年来已经化成了实际的限制行动。1994 年瑞典国家化学产品监察署发表了一篇报告, 称从轮胎表面磨损下来的橡胶颗粒正在向人们生存的环境散播毒素。该报告指出, 附着在橡胶颗粒上的有毒成分, 最终会分解成为游离粒子而扩散到环境中, 抽提油所富含的多环芳烃成分则对水体生物产生严重的危害。

BLIC(欧洲经济共同体橡胶工业联络局)专门为此委任了一个小组进行调查, 并寻找芳烃抽提油的合适取代物。目前这项工作已经在欧洲全面展开, 预计在 2009 年在轮胎行业全面禁止使用芳烃抽提油。因为轮胎供应的全球性, 也势必影响到了其他国家有对欧洲出口业务的轮胎厂商。

轮胎行业是这项法规的直接针对行业, 但是橡胶行业显然也有充足的理由需要寻找芳烃抽提油的替代物, 尤其是在制造与人类皮肤或食品有接触的产品的時候, 欧美各国早就严格规定不能含有毒性物质, 这方面的知名法规就包括美国食品与药品监督局的一系列产品规定。

### 2.2 抽提油的供应有所减少

传统的炼油厂采用老三套工艺生产润滑油基

础油,在溶剂精制过程中,芳烃作为一种副产品产出,供应充足而且可以以相对较低的价格出售。但是随着世界范围内的加氢工艺的普遍采用,溶剂精制工序逐渐减少使用或者废止,势必造成了芳烃抽提油的供应大幅度减少,无法满足橡胶行业的使用要求。

3 环烷基油是理想的橡胶增塑剂

BLIC 专业调查小组所提出的芳烃抽提油取代物的核心特性为,油品必须是非致癌性的。而要满足这一特性,指标限定如下:(1)根据 IP346 方法(测量可萃取 DMSO 化合物的数量),油品多环芳烃含量必须少于 3%,而埃姆斯试验所得 MI 值小于 1。(2)对某些特定的多环芳烃允许含量进行调整,以前 50ppm 是允许的最高总含量,但目前正在讨论将这一数值降到 10ppm。

尼纳斯所生产的环烷基油,通过严格的加氢工艺,将油品中的多环芳烃转化为环烷烃分子,从而可以轻松满足上述健康和环保的要求。不仅如此,试验结果表明,尼纳斯环烷基油取代芳烃抽提油以及石蜡基油品,用作橡胶增塑剂,在技术上是完全可行的。

3.1 环烷基油在丁苯橡胶、天然橡胶以及类似弹性体中的应用

芳烃抽提油之所以可轻易在极性橡胶配方中使用,关键在于芳香烃本身具有很高的极性,根据“相似相容”的原理,对同样具有较强极性的天然橡胶和丁苯橡胶有着较好的相容性。环烷烃结构虽然在极性上比芳香烃略有不足,但是比石蜡基油品却又高出很多,可以作为丁苯橡胶、天然橡胶、异戊二烯橡胶以及顺丁橡胶的增塑剂。

尼纳斯和独立实验室合作,比较了两种丁苯橡胶配方,一种含有芳烃抽提油,另一种以尼纳斯环烷基油 Nytex 820 作为增塑剂。对比配方仅仅做了增塑剂的互换,而没有针对环烷基油进行任何优化。试验结果见表 1。

从试验结果可见,采用不同增塑剂的橡胶成品,机械性能几乎相同。在含有环烷油的橡胶配方中,硫化程度稍低一些,这是因为芳烃抽提油中含有相当多的硫原子,这些硫原子在硫化反应过程中,可以起到天然促进剂的作用。在真正采用环烷油作为增塑剂的橡胶配方中,可以进行适当

表 1 Nytex820 和芳烃抽提油在 SBR 配方中的应用对比

|                      | Nytex 820 | 芳烃萃取物 |
|----------------------|-----------|-------|
| t <sub>90</sub> /min | 12.96     | 12.81 |
| 最大力矩/(dN·m)          | 13.9      | 14.05 |
| 邵尔 A 型硬度/度           | 62        | 62    |
| 抗拉强度/MPa             | 18.4      | 18.6  |
| 断裂伸长率/%              | 566       | 583   |

从试验结果可见,采用不同增塑剂的橡胶成品,机械性能几乎相同。在含有环烷油的橡胶配方中,硫化程度稍低一些,这是因为芳烃抽提油中含有相当多的硫原子,这些硫原子在硫化反应过程中,可以起到天然促进剂的作用。在真正采用环烷油作为增塑剂的橡胶配方中,可以进行适当的配方优化,譬如调整硫化化学添加剂的方法来提高配方的硫化程度。

3.2 环烷基油在 EPDM 等非极性橡胶中的应用

人们曾经对在 EPDM 等非极性橡胶中使用环烷基油作为增塑剂表示怀疑,原因在于较旧型号和精炼程度较低环烷基油中所含的杂质可能扰乱使用过氧化氢的硫化过程。然而现在经过严格加氢工艺处理的优质环烷基油已经不再含有这类物质,从而消除了不利的影响,尼纳斯进行的一项试验证明了这一点。在这项试验中,试验人员把两种高精度环烷油(分别为尼纳斯 Nytex 系列产品 和 Nyflex 系列产品)与一种低度精炼的环烷油进行比较,同时也与 EPDM 橡胶常用的石蜡基油进行比较。都用过氧化氢进行硫化,结果显示,低度精炼的环烷油性能很差,而高度精炼的环烷油性能表现优良。见图 1。(最大扭距 MH 表征硫化程度)。

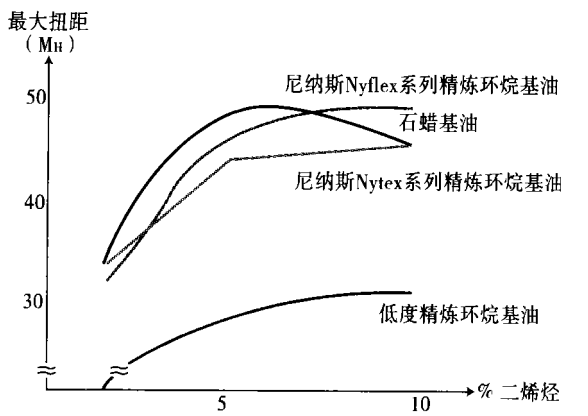


图 1 含有不同二烯烃和不同增塑剂的过氧化氢硫化 EPDM

试验结果同时表明,使用环烷基油在过氧化氢硫化的 EPDM 橡胶中,可以取得极好的机械性能。当然在这种应用情况下,选择合适的环烷基油也非常重要。芳烃含量越低,则对提高化合物的关联程度越有利。在本试验中,选用的是尼纳斯精炼程度最高的工业级白油,符合美国食品与药品监督局 FDA B 级的 Nyflex222B。试验结果见表 2。

| 表 2 不同油品在过氧化氢硫化 EPDM 中的表现 |             |     |
|---------------------------|-------------|-----|
|                           | Nyflex 222B | 石蜡油 |
| t <sub>90</sub> /min      | 4.0         | 3.8 |
| 最大力矩 J/(dN·m)             | 6.6         | 5.5 |
| 邵尔 A 型硬度 /度               | 48          | 46  |
| 抗拉强度 /MPa                 | 10.3        | 7.7 |
| 压缩变形(24h×100℃) /%         | 21          | 29  |

相对于过氧化氢硫化的 EPDM,环烷油在用硫黄进行硫化的 EPDM 配方体系中更能够发挥作用。这得益于环烷基油中尚存的芳烃或少量杂环原子,能够对提高化合物关联程度有所帮助。同样使用 Nyflex 222B 作为增塑剂的配方对比见表 3。

| 表 3 不同油品在以硫进行硫化的 EPDM 中的表现 |             |      |
|----------------------------|-------------|------|
|                            | Nyflex 222B | 石蜡油  |
| t <sub>90</sub> /min       | 4.1         | 4.05 |
| 最大力矩 J/(dN·m)              | 9.6         | 10.6 |
| 邵尔 A 型硬度 /度                | 55          | 56   |
| 抗拉强度 /MPa                  | 14.7        | 15.3 |
| 压缩变形(24h×100℃) /%          | 32          | 32   |

需要指出的是,在以硫黄进行硫化的 EPDM 配方体系中,选用深度精制的 Nyflex 222B 未必是最好的选择。因为精炼程度高, Nyflex222B 几乎不含有芳烃和其他杂环原子,这样等于去除了一些天然的硫化促进剂。在尼纳斯进行的另一项对比试验中,采用 FDA C 级的 Nyflex820 作为增塑剂,则取得了更好的关联效果。

事实上,在尼纳斯进行的所有对比试验中,都未专门针对环烷基油的特点而进行配方优化,仅仅是用环烷基油取代了原配方中的增塑剂而已。而在真正使用环烷基油的橡胶配方中,完全可以通过配方的调整而使最终产品达到最佳的硫化程度,提高最终性能。

此外,试验表明,使用环烷基油作为增塑

剂,还可以有效地增加橡胶中所使用填充料的分散效果,从而提高成品的抗拉强度。这主要是因为和石蜡基油相比,环烷基油具有更好的溶解性能。

#### 4 尼纳斯橡胶增塑剂系列产品和胶种相容性选择

尼纳斯目前有三个系列的橡胶填充油产品,分别为 Nytex 系列, Nyflex 系列以及 Nyflex B 系列。所有产品均经过严格加氢工艺处理,满足欧洲环保要求。三个系列产品的主要区别在于通过控制加氢工艺的深度不同,使得最终油品的碳族组成有所不同,从而体现了不同的相容性特性。不同系列的油品和不同种类的橡胶相容性见表 4。

| 表 4 尼纳斯橡胶增塑剂相容性  |                         |                       |                      |
|------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|
| 橡胶类型             | 尼纳斯增塑剂产品                |                       |                      |
|                  | Nyflex B<br>(VGC 0.825) | Nyflex<br>(VGC 0.848) | Nytex<br>(VGC 0.860) |
| 天然橡胶(NR)         | 较差                      | 可相容                   | 良好                   |
| 丁苯橡胶(SBR)        | 较差                      | 可相容                   | 良好                   |
| 异戊二烯橡胶(IR)       | 较差                      | 可相容                   | 良好                   |
| 顺丁橡胶(BR)         | 较差                      | 可相容                   | 良好                   |
| 氯丁橡胶(CR)         | 较差                      | 较差                    | 可相容                  |
| 丁基橡胶(IIR)        | 良好                      | 可相容                   | 较差                   |
| 三元乙丙橡胶(EPDM)     | 良好                      | 可相容                   | 较差                   |
| 芳烃含量和粘重指数 VGC 递增 |                         |                       |                      |

#### 5 小结

1. 欧洲针对轮胎用增塑剂环保法规的出台,使得在橡胶和轮胎中使用高芳烃含量的芳烃抽提油受到限制。而随着润滑油基础油制造工艺的进步,芳烃抽提油的供应量也大为减少。

2. 试验证明,环烷基油可以取代芳烃抽提油用于极性的天然橡胶,丁苯橡胶,甚至氯丁橡胶配方中。而经过严格加氢工艺处理的环烷基油同时可以取代石蜡基油用作 EPDM 等非极性橡胶的增塑剂。

3. 尼纳斯石油公司作为全球领先的环烷基油生产商和供应商,拥有数十年生产和销售环烷基油增塑剂的经验。通过控制加氢处理工艺的加工深度,可以生产针对不同极性橡胶需要的不同规格的增塑剂产品。

参考文献:略