

新型植物基环保增塑剂的应用

葛 岚¹, 潘卫荣¹, 陈建文¹, 吴嘉麟²

(1. 长春大成实业集团有限公司上海分公司, 上海 200051; 2. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:介绍第1代和第2代新型植物基环保增塑剂的生产工艺、主要成分、环保性和成本优势。以环烷油和机油作对比,考察新型植物基环保增塑剂828A在丁苯橡胶和三元乙丙橡胶中的应用。结果表明:与环烷油和机油相比,植物基环保增塑剂828A在胶料中可起到促进硫化的作用,还可以提高胶料的硬度,尤其是对热氧老化后胶料的物理性能有明显的改善作用。增塑剂828A还可以部分替代煤焦油和松焦油用于废橡胶脱硫再生。

关键词:植物基环保增塑剂; 丁苯橡胶; 三元乙丙橡胶; 脱硫; 耐热老化性能

长春大成实业集团有限公司(简称大成集团)通过生物发酵与化学加工相结合,研制成功一种新型环保增塑剂——植物基环保增塑剂,可用于橡胶和聚氯乙烯(PVC)的加工。与传统石油基增塑剂相比,植物基环保增塑剂具有原料可再生、生产成本低、低碳环保等多方面优势。

由于植物基环保增塑剂原料来源广泛,生产成本较低,适应当代社会对橡胶原材料环保节能的要求,具有广阔的市场前景。

1 植物基环保增塑剂

1.1 生产工艺

大成集团是目前全球最大的高科技生物化工企业,主要利用可再生植物资源的精深加工,形成了以氨基酸、植物糖、变性淀粉以及植物基多元醇为主的四大支柱产业。2006年投产的年产20万t植物基化工醇的生产线为全球最大的以生

物为原料生产多元醇的装置。植物淀粉等生物质原料水解成葡萄糖后,通过催化加氢、脱水后可得到C₂~C₄二元醇和多元醇,经过精馏提纯后形成了植物基二元醇和植物基环保增塑剂两大系列产品。

大成集团开发的第1代植物基环保增塑剂生产工艺见图1。

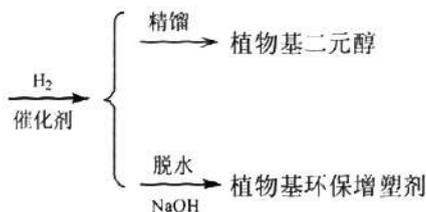
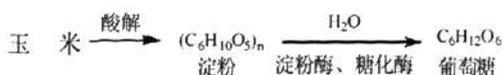


图1 第1代植物基环保增塑剂生产工艺

第1代植物基环保增塑剂生产工艺开创了生物法生产多元醇的先河。我国是农业大国,每年农作物秸秆产量约7亿t,其中玉米秸秆就达2.2亿t。近年来,秸秆的综合利用越来越得到重视,但仍有很大部分被填埋甚至焚烧。其实玉米秸秆中含有大量的纤维素资源,大成集团经过技术创新,已掌握了以秸秆为原料生产第2代植物基环保增塑剂的工艺,该工艺不仅进一步降低了原料成本,也有效地解决了秸秆的综合利用问题。第2代植物基环保增塑剂生产工艺见图2。

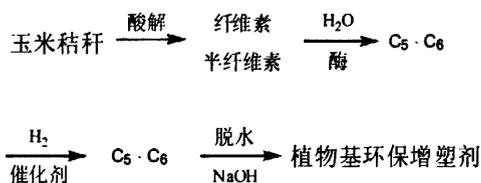


图2 第2代植物基环保增塑剂生产工艺

1.2 成分

在橡胶加工过程中,通常添加一定量的增塑剂来达到软化胶料的目的,常用的增塑剂为橡胶油。根据ASTM D2226,合成橡胶填充油可分为高芳烃油、芳烃油、环烷基油和石蜡基油4类。与传统石油基橡胶油不同,植物基环保增塑剂主要由3种基团组成,小分子多元醇(质量分数35%~45%)、有机酸盐(质量分数20%~30%)和聚醚多元醇(质量分数25%~35%)。根据各组分比例不同,形成了植物基环保增塑剂828系列产品。

1.3 环保性

植物基环保增塑剂的生产采取生物化工与传统化工相结合的工艺技术,前期生产工艺为生物发酵法,后期生产工艺为催化裂解、分馏和精馏,其生产工艺路线短、能耗小、三废排放低且原料可再生。大成集团针对欧盟环保指令中限制的稠环芳烃(PAHs)16项物质、REACH法规中限制的8项PAHs物质以及38种高度关注物质(SVHC),将产品送往权威机构进行分析检测,均未检出受限物质。

目前橡胶油品中高芳烃油用量较大,而芳香烃是世界公认的致癌物,含有PAHs成分。

PAHs长期积蓄于人体器官与组织中,会造成人体内分泌失调、身体成长迟缓、发育障碍等,严重的还可能导致生殖细胞和器官受损,进而诱发畸形和癌症。用传统高芳烃橡胶油生产的轮胎或橡胶制品,在使用过程中会因摩擦而挥发出苯类致癌物,这些物质大多在离地面1m的空气中漂浮,对身高1m左右的儿童直接造成危害,这一现象被称为“1m污染”。

此外,以石油为原料炼制的传统橡胶油属于原油中重柴油和润滑油之间馏分,从原油到石脑油再到橡胶油加工路线冗长。石油中有大量含有苯环物质的化合物,且经过反复减压和提纯,多种组分之间还可能发生复杂反应,越来越多的有害物质会残留在基液中,即使经过处理,很多有害物质也不可能完全除去。

再生橡胶行业最初使用煤焦油和松焦油对橡胶进行脱硫,煤焦油具有强烈的致癌性和腐蚀性,但其价格低廉,售价约每吨2800元,目前我国虽已明令禁用,仍有许多再生橡胶企业还在继续使用。松焦油的主要成分是愈创木酚、甲酚、甲基甲酚、苯酚、邻乙基苯酚、松节油和松脂等,有刺激性气味且对人体和环境危害较大,因而急需寻找无毒环保的替代品。

大成集团开发的植物基环保增塑剂828A原料天然,安全环保,未检出REACH法规限制的PAHs和SVHC物质,达到欧盟出口标准,在使用中具有很好的环保性。

1.4 成本

受原料稀少、生产难度大、效率低和成本高等多种因素的制约,国内环保型橡胶油的产量较小,目前国内只有中石油克拉玛依石化公司的环烷基油实现规模化生产,但仍远远不能满足市场需求。2010年全球环保型橡胶油的需求量约为140万t,而供应量仅有40万t,且国外也只有少数企业生产,形成了该类产品的垄断。目前进口高档环烷基环保橡胶油售价约为每吨13000元,国产环保橡胶油售价约为每吨9000元。

增塑剂828A所有生产技术均为大成集团自

主知识产权技术,原料来源广泛、简单易得、成本低廉。植物基环保增塑剂成本大大低于市售环保橡胶油,具有显著的成本优势,将成为环保橡胶油市场的有效补充甚至替代品。

2 实验

2.1 原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号 1502,南通中华化学有限公司产品;炭黑 N330,苏州宝化炭黑有限公司产品;氧化锌,工业级,河北澳鑫锌业有限公司产品;硫黄,江苏华昌化工有限公司产品;机油,苏州久泰化工有限公司产品;环烷油 KN4010,中石油克拉玛依石化公司产品;增塑剂 828A,大成集团提供;其他原料均为橡胶工业常用原材料。

2.2 仪器和设备

XK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-Q1000×1200×2/2.5 MN 电热平板双层硫化机,海门金马橡胶机械厂产品;C2000E 型无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;TY-8001 型电子万能试验机,江都市天源试验机械有限公司产品;老化试验箱,上海欧迈科学仪器有限公司产品;MZ-4068 型橡塑低温脆性试验仪,江都市明珠试验机械厂产品;TG328A 型分析天平,上海精密科学仪器有限公司产品。

2.3 配方

SBR 和三元乙丙橡胶(EPDM)胶料配方分别见表 1 和表 2。

2.4 性能测试

各项性能测试均按相应国家标准进行。

3 结果与讨论

3.1 硫化特性

添加不同增塑剂的 SBR 混炼胶硫化特性见表 3。

从表 3 可以看出:在 SBR 胶料中,与添加机油的 2# 胶料相比,添加增塑剂 828A 的 3# 胶料 t_{90} 明显缩短,这是由于增塑剂 828A 呈碱性,有

表 1 SBR 胶料配方 份

组 分	配方编号		
	4#	5#	6#
SBR	100	100	100
炭黑	45	45	45
环烷油	10	0	0
机油	0	10	0
增塑剂 828A	0	0	10
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1	1	1
促进剂 CZ	1.5	1.5	1.5
硫黄	2	2	2
合计	164.5	164.5	164.5

表 2 EPDM 配方 份

组 分	配方编号		
	1#	2#	3#
EPDM	100	100	100
炭黑	45	45	45
环烷油	10	0	0
机油	0	10	0
增塑剂 828A	0	0	10
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1	1	1
促进剂 CZ	1.5	1.5	1.5
硫黄	2	2	2
合计	164.5	164.5	164.5

表 3 SBR 胶料的硫化特性

项 目	配方编号	
	2#	3#
$M_L/(N \cdot m)$	0.29	0.29
$M_H/(N \cdot m)$	1.95	1.70
t_{10}/min	2.95	1.17
t_{90}/min	6.52	5.85

助于提高硫化效率,且增塑剂 828A 含有的酯基和羟基等碱性基团也可以起到活性剂的作用。由于增塑剂 828A 的这一特点,可以考虑在使用中适当减小促进剂的用量。

3.2 物理性能

添加不同增塑剂的 SBR 胶料物理性能见表 4,添加不同增塑剂的 EPDM 胶料物理性能见表 5。

分别将环烷油、机油和增塑剂 828A 应用于 SBR 和 EPDM 胶料中,在混炼过程中增塑剂

表4 SBR的物理性能

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
邵尔 A 型硬度/度	61	60	67
拉伸强度/MPa	21.2	21.0	24.5
拉伸伸长率/%	451	419	377
拉伸永久变形/%	8	12	10
热空气老化(70℃×72h)后			
邵尔 A 型硬度/度	67	67	72
拉伸强度/MPa	23.8	19.1	24.2
拉伸伸长率/%	340	286	272
脆性温度/℃	-60	-66	-63

表5 EPDM的物理性能

项 目	配方编号		
	4#	5#	6#
邵尔 A 型硬度/度	65	67	69
拉伸强度/MPa	19.6	23.0	21.1
拉伸伸长率/%	472	512	484
拉伸永久变形/%	10	20	15
热空气老化(70℃×72h)后			
邵尔 A 型硬度/度	77	78	79
拉伸强度/MPa	16.6	17.5	18.9
拉伸伸长率/%	189	196	223
脆性温度/℃	-70	-70	-70

828A 与生胶和炭黑相容性良好,对添加炭黑的胶料有很好的软化作用,硫化时胶料流动性较好。添加增塑剂 828A 的胶料粘性增大,柔软光滑,延展性更好,这可能是由于增塑剂 828A 中的小分子多元醇具有乳化和分散作用。

由表 4 和表 5 可以看出:添加增塑剂 828A 的胶料硬度和拉伸强度较大,具有更好的耐热氧化性能。这可能是由于增塑剂 828A 中有机酸盐成分与炭黑或白炭黑粒子结合,共同起到填充和补强的作用。聚醚多元醇是一种良好的表面活性剂,其极性基团一端与炭黑或白炭黑粒子表面的极性基团羧基、醚基、氨基等以氢键方式结合,非极性基团一端与橡胶分子则具有良好的相容性,从而增加了炭黑或白炭黑粒子与橡胶分子的结合力,达到提高橡胶硬度和拉伸强度的目的,尤其是对热氧化后胶料的物理性能有明显的改善。

大成集团最近研究表明,如果在废橡胶脱硫前将增塑剂 828A 与松香和甘油脂肪酸(质量分数 10%~15%)等先混合搅拌均匀,再一起投料使用,再生胶料性能将会有明显的改善。增塑剂 828A 替代 50% 的煤焦油和松焦油用于再生橡胶的研究已经在生产试验线上取得成功,现在大成集团和部分再生橡胶生产企业合作,正在研究提高增塑剂 828A 在再生胶中的使用比例,以期达到完全替代非环保的煤焦油和松焦油。

4 结语

(1)在常规丁苯橡胶和三元乙丙橡胶制品胶料中使用增塑剂 828A,可提高胶料的硬度,尤其是对热氧化后胶料的物理性能有明显的改善,同时可以缩短硫化时间,有利于降低促进剂的用量,节约生产成本。

(2)对于再生橡胶行业,植物基环保增塑剂的使用可以大幅度减少对煤焦油和非标油的依赖,改善车间的生产条件和工人的操作环境。

(3)植物基环保增塑剂产自天然原料,具有成本优势,且不含欧盟 REACH 法规禁止的 PAHs 和 SVHC 物质。环保和成本优势为其大规模推广应用打下了坚实的基础,也为新型低碳、环保橡胶原材料的开发提供了新的思路。

