

环保型橡胶增塑剂的研制及其 充油丁苯橡胶的性能

于恩强, 冯 涛, 王瑞瑞, 牛建强
(中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256601)

摘要:以环烷基油的减压三线馏分油为原料,采用加氢精制-溶剂抽提方法富集芳烃和环烷烃,并脱除有害性多环芳烃,制备芳烃含量高的环保型橡胶增塑剂。采用高性能轿车子午线轮胎胎面胶配方,对填充环保型增塑剂的丁苯橡胶SBR1763与填充芳烃油的SBR1712和填充处理芳烃油(TDAE)的SBR1723进行性能对比。结果表明,SBR1763的理化性能及其硫化胶的物理性能与SBR1723相近。

关键词:环保型橡胶增塑剂;充油丁苯橡胶;胎面胶;环烷基油;芳烃含量

芳烃油由于含有大量的芳烃,与具有环状结构的橡胶相容性好,能够有效提高胶料性能,因而轮胎和橡胶制品胶料过去大多采用芳烃油作增塑剂。但是,芳烃油中含有大量的多环芳香族化合物(PCA)^[1],对人体和环境有害,近年来其使用受到越来越严格的限制。欧盟、美国、日本和韩国等国家和地区相继出台了限制芳烃油使用的法规,禁止芳烃油和含有芳烃油的轮胎和橡胶制品在其境内生产、销售和使用^[2]。这些法规对我国相关产品影响极大。一方面,作为炼油副产品的芳烃油要实现致癌性的8种多环芳烃(PAHs)含量达到法规要求(小于10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),必然导致油品中总芳烃含量降低,其性质就会与过去的芳烃油不同;另一方面,芳烃油生产行业必须转变观念,采用相应的新工艺、新方法生产环保型芳烃油,将环保型芳烃油作为重要产品纳入精细化工产品质量管理体系。

中国海洋石油总公司(中国海油)自主开发了脱除芳烃油中致癌性多环芳烃的新工艺,生产了芳烃含量高的环保型橡胶增塑剂;同时将填充环保型橡胶增塑剂的丁苯橡胶SBR1763工业化产品用于高性能轿车子午线轮胎胎面胶中,并与填充芳烃油的SBR1712和填充处理芳烃油(TDAE)的SBR1723进行对比试验。

1 环保型橡胶增塑剂的制备

1.1 原料油性质

理想的橡胶增塑剂要求与橡胶、炭黑等相容性良好,同时在充油橡胶生产过程中具有较好的乳化性能,在胶料混炼过程中具有良好的加工性能,不影响硫化胶的物理性能以及轮胎和橡胶制品的使用性能,并满足环保法规要求^[3]。

环烷基油是一种以芳烃和环烷烃为主要成分的重质油品,具有凝点低的特点。环烷基油是芳烃油等石油系橡胶增塑剂理想的原料^[4],其分子结构以环烷结构为主。环烷基油的减压馏分油经过溶剂抽提工艺处理得到的副产物芳烃油的总芳烃含量高达80%(质量分数)左右,该芳烃油与橡胶相容性极好,但是由于致癌性的8种多环芳烃含量高达250 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,需要经过特殊工艺处理才能够满足环保要求。中国海油采用环烷基油生产的环保型橡胶增塑剂原料油(减三线馏分油)及其经溶剂抽提处理制得的芳烃油性质见表1。

1.2 加氢精制-溶剂抽提制备工艺

中国海油以非环保的环烷基油为原料,经过技术攻关,开发了生产环保型橡胶增塑剂的溶剂二次抽提工艺^[5],去除了原料油中大部分致癌性稠环

表 1 中国海油环保型橡胶增塑剂原料油及其
经溶剂抽提处理制得的芳烃油性质

项 目	减三线馏分油	芳烃油
运动粘度 (40 ℃) / (mm ² · s ⁻¹)	930.6	2999.4
密度 (20 ℃) / (g · cm ⁻³)	0.9536	1.0085
折光率 (20 ℃)	1.5259	1.5722
碳型分析		
芳烃质量分数 (C _A) × 10 ²	21.9	45.1
环烷烃质量分数 (C _N) × 10 ²	38.8	38.6
石蜡烃质量分数 (C _P) × 10 ²	39.3	15.9
PCA质量分数 × 10 ²	9.6	25.2
PAHs含量 ¹⁾ / (μg · g ⁻¹)	122.5	263.0

注: 1) 由SGS (通标标准技术服务有限公司) 检测。

芳烃, 保留了单环芳烃和双环芳烃, 生产的海疆牌环保型橡胶增塑剂兼顾了高芳烃含量与环保性能。但是, 溶剂二次抽提工艺存在产品收率低、原料要求苛刻的缺点。随着炼化领域的技术进步, 中国海油在2013年建成了加氢精制装置, 并以其为基础开发了生产环保型橡胶增塑剂的加氢精制-溶剂抽提组合工艺。通过原料油的预加氢精制, 降低了原料油中的致癌性稠环芳烃含量, 提升了原料油品质, 提高了环保型橡胶增塑剂的环保性能; 通过优化溶剂抽提工艺, 进一步提高了环保型橡胶增塑剂的产品收率。原料油的加氢预处理条件见表2, 经加氢精制预处理后的原料油性质见表3, 海疆牌环保型橡胶增塑剂的性质见表4。

从表3可以看出, 在缓和加氢反应条件下制得的原料油的C_A和PCA质量分数并没有发生明显变化, 即原料油的烃结构并没有显著改变, 但是PAHs含量却大大降低, 降幅近50%, 可见加氢精制可显著提高原料油的环保性能。

从表4可以看出, 原料油经预加氢预处理后进行溶剂抽提, 制备的环保型增塑剂的环保性能明显改善, 这有利于下游用户的产品质量控制。

表 2 原料油 (减三线馏分油) 的加氢预处理条件

项 目	数值	项 目	数值
反应温度/℃	295	氢/油体积比	400 : 1
反应空速 / (m ³ · m ⁻³ · h ⁻¹)	1.2	反应压力/MPa	3.2

表 3 经加氢预处理后的原料油性质

项 目	数值
运动粘度 (40 ℃) / (mm ² · s ⁻¹)	903.2
密度 (20 ℃) / (g · cm ⁻³)	0.9511
折光率 (20 ℃)	1.5248
碳型分析	
C _A × 10 ²	20.5
C _N × 10 ²	40.4
C _P × 10 ²	39.1
PCA质量分数 × 10 ²	9.4
PAHs含量 ¹⁾ / (μg · g ⁻¹)	64.2

注: 同表1。

表 4 海疆牌环保型橡胶增塑剂性质

项 目	数值
运动粘度 / (mm ² · s ⁻¹)	
40 ℃	895.3
100 ℃	20.5
开口闪点/℃	225
凝点/℃	-6
苯胺点/℃	81
密度 (20 ℃) / (g · cm ⁻³)	0.9466
碳型分析	
C _A × 10 ²	13.
C _N × 10 ²	38.0
C _P × 10 ²	49.0
PCA质量分数 × 10 ²	2.2
PAHs含量 ¹⁾ / (μg · g ⁻¹)	3.69
苯并 (a) 含量 ¹⁾ / (μg · g ⁻¹)	未检出

注: 同表1。

2 充油SBR性能

SBR1763是填充海疆牌环保型橡胶增塑剂的SBR产品。近年来国内对其应用进行了大量研究。朱江涛等^[6]将SBR1763与SBR1723和SBR1712进行了性能对比研究。结果表明, SBR1763与SBR1723和SBR1712的物理性能及应用性能基本一致, SBR1763可以替代SBR1723和SBR1712使用。

本工作针对SBR1763的特点, 采用高性能轿车子午线轮胎胎面胶配方, 对SBR1763, SBR1712和SBR1723进行了性能对比。试验配方为: SBR,

137.5; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 2; 炭黑N375, 85; 防老剂, 4; 促进剂NS, 1.7; 硫黄, 2; 合计, 263.2。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150℃×30 min。

2.1 生胶理化性能

SBR1763, SBR1712和SBR1723分别填充37.5份环保型橡胶增塑剂、芳烃油和TDAE, 其理化性能如表5所示。

表5 生胶理化性能

项 目	SBR1763	SBR1712	SBR1723	优级品指标
结合苯乙烯质量分数×10 ²	22.9	22.9	23.5	22.5~24.5
油质量分数×10 ²	26.1	27.4	27.3	25.3~29.3
挥发分质量分数×10 ²	0.10	0.21	0.12	≤0.60
灰分质量分数×10 ²	0.066	0.040	0.019	≤0.50
有机酸质量分数×10 ²	4.95	4.92	4.76	3.9~5.7
皂质量分数×10 ²	0.16	0.09	0.11	≤0.5

表6 硫化胶物理性能

项 目	SBR1763	SBR1712	SBR1723
邵尔A型硬度/度	68	68	68
100%定伸应力/MPa	3.03	2.78	2.74
300%定伸应力/MPa	15.6	13.8	14.3
拉伸强度/MPa	18.9	19.2	18.5
拉断伸长率/%	390	421	385
拉断永久变形/%	6.4	7.6	7.2
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	40	39
回弹值/%	43	40	43
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	36.2	39.3	37.4
永久变形/%	4.9	4.5	5.3
终动压缩率/%	9.8	9.9	10.0

注: 1) 试验条件为负荷1 MPa, 冲程4.45 mm, 温度55℃, 频率30 Hz。

高于SBR1712和SBR1723; 拉断伸长率与SBR1723相近, 小于SBR1712; 拉断永久变形小于SBR1712和SBR1723; 回弹值与SBR1723相同, 大于SBR1712; 压缩温升低于SBR1712和SBR1723, 这表明受外力作用时, SBR1763分子运动的摩擦阻力小, 分子摩擦产生的热量少, 有利于延长轮胎使用寿命。

从表5可以看出, SBR1763的结合苯乙烯质量分数、油质量分数、挥发分质量分数和灰分质量分数等各项性能均达到优级品指标, 并与SBR1712和SBR1723相近。

2.2 硫化胶物理性能

硫化胶物理性能如表6所示。

从表6可以看出: SBR1763的硬度和拉伸强度与SBR1712和SBR1723相当; 定伸应力和撕裂强度略

3 结语

橡胶增塑剂的环保化必然导致其总芳烃含量不同程度降低, 其使用性能也与传统芳烃油有所差异。中国海油环保型橡胶增塑剂是兼顾高芳烃含量和环保性的新油品, 可以满足橡胶和轮胎工业的技术需要。以中国海油海疆牌环保型橡胶增塑剂为填充油生产的SBR1763性能与以TDAE为填充油生产的SBR1723基本一致, 且成本上有明显优势。

参考文献:

- [1] 赵冬梅. 轮胎生产中的环保原材料[J]. 轮胎工业, 2009, 29(8): 455-459.
- [2] 赵冬梅. 逐步升级的欧盟轮胎技术法规[J]. 轮胎工业, 2011, 31(7): 387-393.
- [3] 高红, 马书杰, 刘妍, 等. 橡胶增塑剂的种类和性能及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(12): 753-759.
- [4] 薛小栋. 环烷基油——一种理想的橡胶增塑剂[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(3): 14-16.
- [5] 付玉娥, 于恩强, 商希红, 等. 环保型橡胶增塑剂的研究开发及工业化[J]. 润滑油, 2011, 26(5): 7-11.
- [6] 朱江涛, 刘玉明. SBR1763与SBR1723的性能对比[J]. 橡胶工业, 2010, 57(10): 598-601.

Development of Environmentally-friendly Rubber Plasticizer and Properties of It's Extended SBR

Yu Enqiang, Feng Tao, Wang Ruirui, Niu Jianqiang

(China Offshore Bitumen Co., Ltd., Binzhou 256601, China)

Abstract: A new environmentally-friendly rubber plasticizer with high aromatic content was prepared using the third distillate of naphthenic base oil under vacuum as raw material. The aromatic and naphthenic contents were concentrated using hydrogenation method and solvent extraction process, in which the harmful polycyclic aromatic hydrocarbon was removed. Using the tread compound of high performance passenger car radial tire, the new plasticizer was then tested in SBR1763 and the compound was compared with aromatic oil extended SBR 1712 and treated distillate aromatic extract (TDAE) extended SBR1723. The testing results showed that the physical and chemical properties of SBR1763 and the physical properties of the vulcanized SBR1763 were similar to those of TDAE extended SBR1723.

Keywords: environmentally-friendly rubber plasticizer; oil extended SBR; tread compound; naphthenic oil; aromatic content

信息·资讯

万吨级智能化废轮胎再生橡胶集成技术通过鉴定

中胶橡胶资源再生(青岛)有限公司和青岛科技大学合作开发的环保节能型万吨级废轮胎再生橡胶连续化、模块化、智能化成套集成技术通过了中国循环经济协会组织的科技成果鉴定。该再生橡胶生产技术达到了万吨级规模,自动化、智能化程度高,配套完整,通过胶粒和胶粉制备模块、自动输送计量预处理模块、常压连续再生模块、高效多螺杆后处理模块、滤胶成型自动包装模块,加上DCS智能远程集中控制系统,不仅实现了生产连续化、清洁化、智能化,也实现了产品绿色化。产品多环芳烃含量小于 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]为50~90,拉伸强度为9~12 MPa。

专家鉴定认为:该成果实现了万吨级智能化再生橡胶生产,完成了胶粒、胶粉到环保再生橡胶密闭连续化、模块化、清洁化的整套装

备技术的研发、设计和制造;实现了配料的均匀混合、渗透,为后续热化学再生工艺装备提供了支撑;在常压连续再生机上首次应用U形旋转机筒,耗能减小,清理方便,效率提高;应用精准定位加热技术,节能效果显著;新型柔性螺旋技术有效解决了设备易粘料、堵料、结块等行业技术难题;应用多螺杆加工技术实现了密闭连续化生产,生产环保、安全、产能大、效率高;首次在再生橡胶行业引入机械手操作;采用DCS控制系统,实现了系统的智能化,减少了生产定员,在生产过程中各项污染物的排放符合相关环境保护标准;自主研发了PAX系列环保再生软化剂、EEA系列环保再生活化剂、EEP系列环保多功能再生助剂;实现了装备技术、工艺技术、配合技术三位一体的开发和应用,产品环保指标符合欧盟REACH法规要求。

钱伯章