

环保型橡胶增塑剂的发展概况

肖英¹, 刘云龙²

(1. 西南化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610225; 2. 中国石油集团济柴动力总厂 成都压缩机厂, 四川 成都 610100)

摘要:简介环保型橡胶增塑剂的分类和环保芳烃油的生产工艺路线, 概述国外环保型橡胶增塑剂生产商德国汉胜-罗圣泰集团公司、瑞典尼纳斯公司和法国道达尔公司的生产情况, 综述国内环保型橡胶增塑剂的研究和辽河石化公司、克拉玛依石化公司、中海沥青股份有限公司环保型橡胶增塑剂的生产情况。建议有条件的橡胶助剂企业加大环保型橡胶增塑剂的开发。

关键词:环保型橡胶增塑剂; 环保芳烃油; 环烷油; 多环芳烃

中图分类号: TQ330.38⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)11-05-04

绿色轮胎是欧洲和美国主要的进口轮胎产品, 也是我国轮胎的发展方向^[1-3]。绿色轮胎必须采用无毒、无害、符合欧盟REACH法规要求的环保材料。石油系增塑剂可赋予聚合物良好的柔韧性和加工性能, 在橡胶和软质塑料制品中应用广泛。市场上的橡胶增塑剂主要有邻苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯、偏苯三酸酯、多元醇酯、柠檬酸酯、磷酸酯、聚酯、环氧脂肪酸及其酯等, 其中产量和消费量最大的是邻苯二甲酸酯, 占橡胶增塑剂总产量的70%以上。但欧盟2005/69/EC指令《关于对某些危险物质和配制品(填充油和轮胎中多环芳烃)投放市场和使用的限制》和REACH法规附件 XVII 规定: 如果填充油中苯并(a)芘(BaP)含量大于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或8种多环芳烃(PAHs)含量大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则不能投放市场和用于轮胎部件的生产。传统芳烃油(DAE)中PAHs质量分数达到0.3~0.4, 明显超标, 石油系环保型橡胶增塑剂是其有效的替代品。

环保芳烃油(TDAE)是典型的石油系环保型橡胶增塑剂, 具有与橡胶相容性好、增塑效果佳、挥发度低、耐寒性能优、迁移量小等特点, 目前国内外均有生产。

本文概述环保型橡胶增塑剂的分类、TDAE的生产工艺路线以及国内外研究和生产状况, 以期对我国橡胶增塑剂的发展提供帮助和启迪。

作者简介:肖英(1979—), 女, 四川成都人, 西南化工研究设计院有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事精细化学品研究和开发工作。

1 环保型橡胶增塑剂的分类

环保型橡胶增塑剂根据生产工艺及产品特点主要分为TDAE、重质环烷油(HNAP)、残余芳烃抽提物(RAE)、浅抽油(MES)和调合型芳烃油。TDAE一般是以DAE为原料, 经过溶剂精制或加氢精制而成, 其芳碳率(C_A)大于20%; HNAP一般是以环烷基馏分油为原料, 经过浅度的溶剂精制或加氢精制而成, 其环碳率(C_N)大, 弥补了 C_A 小的不足, 因而与橡胶相容性较好; RAE是以减压渣油为原料经过两次溶剂精制而成, 其具有很高的运动粘度, 在常温下呈固态; 调合型芳烃油是通过特殊调合配方制备而成, 其 C_A 较大。

2 TDAE的生产工艺路线

TDAE是指能够满足欧盟2005/69/EC指令的经处理的芳烃油。利用两次萃取精制工艺制造的TDAE表现出与芳烃油相近的性能。

TDAE的生产工艺路线主要有如下3种: (1)润滑油馏分 $\xrightarrow{\text{精制}}$ DAE $\xrightarrow[\text{加氢处理}]{\text{蒸馏}}$ TDAE; (2)石蜡基/环烷基润滑油馏分 $\xrightarrow{\text{浅度溶剂精制}}$ 精制油 $\xrightarrow{\text{深度溶剂精制}}$ TDAE; (3)石蜡基/环烷基润滑油馏分 $\xrightarrow{\text{溶剂精制}}$ 精制油 $\xrightarrow{\text{溶剂精制}}$ TDAE。

在上述TDAE生产工艺路线中, 工艺路线(1)一般为橡胶油专业公司采用, 是将各炼油厂的DAE集中处理, 一种方法是采用蒸馏或溶剂精制将大部分稠环芳烃(PCA)除去, 得到满足欧盟环

保指令的精制芳烃橡胶油,该工艺投资少,工艺简单成熟,但收率低,成本高;另一种方法是采用加氢处理工艺,使用专用催化剂,将DAE中的PCA转化为非稠环芳烃,从而得到符合欧盟环保指令的芳烃橡胶油,该方法收率高,但一次投资高,专用加氢催化剂开发难度较大。

工艺路线(2)和工艺路线(3)是炼油厂生产润滑油基础油的同时生产TDAE。其中,工艺路线(2)采用二次精制方案,首先对馏分油进行浅度溶剂精制,只除去PAHs,再进行深度溶剂精制,得到润滑油基础油和TDAE。工艺路线(3)实际上与工艺路线(2)相似,只是工艺参数调节更灵活。

3 国外环保型橡胶增塑剂的生产

国外TDAE的研究工作开展比较早,TDAE的生产已经实现工业化。目前,能提供TDAE的企业有德国汉圣-罗圣泰公司、瑞典尼纳斯公司、法国道达尔公司、新日本石油公司和日本能源公司等^[4-5]。

国外于1990年左右就着手开发能够替代传统高芳烃油的环保型橡胶增塑剂。到20世纪末期,欧洲国家率先开发出了TDAE和MES产品,并得到了橡胶工业联络事务局(BLIC)的推荐认可。而美国利用其丰富的环烷基原油资源,开发出了能够替代芳烃油的MES,并针对各国环保法规要求开发了环烷油(NAP)产品。

目前国外环保型橡胶增塑剂的生产商主要为德国汉胜-罗圣泰集团公司,其提供深加工的TDAE。美国太阳公司和汉胜-罗圣泰集团公司合资成立的新达洋(宁波)有限公司经营汉胜-罗圣泰集团公司生产的环保型橡胶油。

尼纳斯公司总部设在瑞典,现有环烷基油年生产能力72万t,约占全球总产量的24%。尼纳斯石油(上海)有限公司可提供达到欧洲环保型橡胶油要求的MES和TDAE,年生产能力为30万t。

法国道达尔公司已于2010年1月1日起正式停止生产DAE,改为生产MES,TDAE,RAE和NAP等多种环保型橡胶增塑剂。该公司充分考虑橡胶制品生产的特点以及日益严格的环保法规要求,通过特别精制以去除对橡胶制品生产和性能以及对环保有不利影响的成分而生产的环保型橡胶增塑剂符合欧盟环保要求,且TDAE的芳烃含量高。

此外,世界各大石油公司,如壳牌公司和Ergon公司纷纷与跨国轮胎制造商合作,推出用于轮胎的MES环保橡胶油,以应对欧盟环保要求。

4 国内环保型橡胶增塑剂的研究和生产

国内芳烃油没有统一的质量标准,生产芳烃油的原材料也比较杂,有石蜡基或环烷基润滑油,有环烷基原油糠醛抽出油或焦化蜡油糠醛抽出油,也有催化回炼油。

葛岚等^[6]以环烷油和机油作对比,考察了长春天成实业集团有限公司研制的新型植物基环保增塑剂828A在丁苯橡胶(SBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)中的应用。结果表明,与环烷油和机油相比,增塑剂828A在胶料中可起到促进硫化作用,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。增塑剂828A的3个主要组分为小分子多元醇(质量分数为0.35~0.45)、有机酸盐(质量分数为0.2~0.3)和聚醚多元醇(质量分数为0.25~0.35)。该增塑剂原料天然、安全,其未检测出REACH法规所限制的PAHs和高度关注的物质(SVHC),达到欧盟进口标准,环保性好。

李再峰等^[7]利用核磁共振仪、差示扫描量热仪、热重分析仪和拉伸试验机等研究了端羟基液体丁腈橡胶增塑氢化丁腈橡胶(HNBR)的结构与性能,并与增塑剂TP-95,TP-90B和TP-759d增塑HNBR进行对比。结果表明:在HNBR中添加端羟基液体丁腈橡胶,一方面起到了与增塑剂TP-95,TP-90B和TP-759d相同的增塑作用,如降低胶料的门尼粘度;另一方面作为一种反应性增塑剂,在体系中自由基的引发下,端羟基液体丁腈橡胶的双键与氢化丁腈橡胶分子主链发生交联反应,使胶料的交联密度、硬度、100%定伸应力和拉伸强度增大,耐热性能提高,而玻璃化温度没有变化;端羟基液体丁腈橡胶用量为3份时,胶料的拉伸强度高达41.7 MPa,且具有较低的门尼粘度和较好的耐热老化性能。

增塑剂RF50是一种不饱和脂肪酯锌皂,对填料有较好的分散作用,在提高胶料均匀性的同时可减少因机械断链和化学塑解所引起的氧化断

链,从而大大提高胶料的加工性能,对胶料的物理性能影响较小。陈振勇等^[8]研究了增塑剂RF50在天然橡胶(NR)中的应用,并与进口增塑剂A50P(德国Schill & Seilacher化学公司产品)进行对比。结果表明:加入2份增塑剂RF50可以降低胶料的门尼粘度,改善胶料的加工性能,降低胶料的混炼能耗,延长胶料的正硫化时间,提高胶料的抗硫化返原性能和炭黑分散性能,对胶料的物理性能影响不大;采用增塑剂RF50的胶料综合性能与采用增塑剂A50P的胶料相当。

周磊等^[9]将国产TDAE(山东天源化工有限公司产品)应用于绿色轮胎胎面胶中,对胶料性能进行研究,并与国外环保橡胶油进行对比。结果表明:与国外同类产品相比,国产TDAE与橡胶有更好的相容性,并符合环保性能要求;国产TDAE胶料的 t_{30} 和 t_{50} 延长,但可以满足正常加工要求,同时具有较低的门尼粘度和优异的混炼性能;国产TDAE胶料的损耗因子较小,储能模量也较小,主要物理性能需要提高。

刘勇等^[10]考察了环保型增塑剂HEXAMOLL DINCH(环己烷-1,2-二甲酸二异壬基酯)对丁腈橡胶(NBR)性能的影响。结果表明,在增塑剂用量相同(18份)的情况下,与邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二丁酯和癸二酸二辛酯胶料相比,增塑剂HEXAMOLL DINCH胶料的拉伸强度和拉伸伸长率较大,压缩永久变形较小,定伸应力与脂肪族二酸酯胶料相当,耐溶剂抽出性能良好,耐寒性能稍优于邻苯二甲酸酯胶料。

劳俊杰等^[11]研究了乙酰柠檬酸正三丁酯(ATBC)对NBR胶料硫化特性和物理性能的影响,并与邻苯二甲酸二辛酯进行对比。结果表明:增塑剂ATBC能够降低胶料的门尼粘度和提高物理性能;与邻苯二甲酸二辛酯胶料相比,增塑剂ATBC胶料的塑性、物理性能和耐低温性能均较好,热稳定性也较好。

冯涛等^[12]对比国产石油系环保型橡胶增塑剂HJA1824与进口TDAE和RAE在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:增塑剂HJA1824, TDAE和RAE的 C_A 均较大($>18\%$),环保性能均达到欧盟要求;3种增塑剂胎面胶的混炼工艺性能和硫化特性相当,增塑剂HJA1824胎面胶的耐压缩疲

劳性能略好,滚动阻力略低,耐磨性能介于TDAE胎面胶与RAE胎面胶之间。增塑剂HJA1824可作为绿色轮胎的优选原材料。

于恩强等^[13]以环烷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PAHs,制备芳烃含量高的环保型橡胶增塑剂,同时采用高性能轿车子午线轮胎胎面胶配方,对填充环保型橡胶增塑剂的SBR1763与填充DAE的SBR1712和填充TDAE的SBR1723进行性能对比。结果表明,SBR1763的理化性能及其胶料的物理性能与SBR1723相近。

任月庆等^[14-15]以环烷油、自制液体聚异戊二烯橡胶(LIR)和LIR-50(LIR与DAE的混合物,质量比1:1)为增塑剂,研究其对异戊橡胶(IR)性能的影响。结果表明:自制LIR和LIR-50在提高胶料加工性能的同时也可以较好地保持胶料的物理性能;与环烷油相比,自制LIR和LIR-50几乎完全参与硫化反应,其胶料具有较低的正己烷抽出率;自制LIR和LIR-50均为反应性增塑剂,其胶料具有相似的加工性能。

韩悦等^[16]将环保大豆油用作NBR的增塑剂,研究其对NBR胶料门尼粘度、硫化特性和物理性能的影响,并与增塑剂261进行对比。结果表明:与增塑剂261胶料相比,环保大豆油胶料的门尼粘度和表观粘度较小,塑性和加工性能较好;当增塑剂用量为5份时,环保大豆油胶料的拉伸强度和拉伸伸长率较大,但随着增塑剂用量增大,环保大豆油胶料的物理性能变差。

国内大型石化公司将TDAE推向了市场化。辽河石化公司在实验室以环烷基润滑油馏分油为原料,采用加氢脱酸-糠醛白土工艺进行了高 C_A 值的TDAE研制,制得的TDAE尽量保留了与橡胶相容性较好的环烷烃和芳烃,除去了有毒的PAHs。目前已试制了3种不同粘度与牌号的TDAE,其多环芳烃含量能满足环保要求。

克拉玛依石化公司生产的环烷基橡胶填充油是重质环烷基馏分油,粘度大,PAHs质量分数为0.07~0.08。该公司将其进行特殊的工艺处理之后,生产出PAHs质量分数低于0.03的高粘度环保橡胶油填充油,适用于SBR和顺丁橡胶(BR)等,满足高档子午线轮胎高性能和使用过程对于非致

癌物质排放的环保要求。

中海沥青股份有限公司以减三线馏分油为原料,通过糠醛二次抽提工艺,利用糠醛对不同烃类选择性的差异,经调整精制条件,有效地保留了单环和双环芳烃以及环烷烃,去除了PAHs、链烷烃、胶质和沥青质等非理想组分,研制出符合欧盟环保要求的TDAE。

5 结语

基于环境和安全原因,橡胶增塑剂的环保化将纳入常态,欧盟REACH法规将促使我国橡胶助剂和轮胎企业加大对环保型橡胶增塑剂的研发和应用。我国是轮胎生产和消费大国,而国产环保型橡胶增塑剂的生产尚待形成规模。发达国家充油SBR的产量占SBR总产量的60%~70%,远远高于我国40%的水平,主要原因是我国适用的SBR填充油资源缺乏。由于我国出口轮胎对环保型橡胶增塑剂的需求很大,因此环保型橡胶增塑剂存在巨大的市场和可观的经济效益。我国橡胶助剂企业和润滑油生产企业必须根据自己所拥有的原油资源和加工工艺特点,开发出规模化生产环保型橡胶增塑剂的工艺,以满足我国轮胎企业的需求。

参考文献:

- [1] 刘强,贺进,李正祥,等. 环保型安全增塑剂的研究进展[J]. 科技創新导报,2014(8):12-14.
- [2] 代高峰. 用于高性能轮胎的环烷基增塑剂[J]. 现代橡胶技术,

2015,41(1):26-29.

- [3] 毛娜. 增塑剂的发展及应用[J]. 广州化工,2013,41(16):35-37.
- [4] 环保橡胶增塑剂应用技术工程研究中心. 环保芳烃增塑剂的研究发展及展望[A]. 2016年首届石油系橡胶增塑剂技术论坛. 滨州: 2016:23-29.
- [5] Markus Hoffmann, Isabella Joelsson Rahmn. Naphthenic Plasticizers for High Performance Tires[J]. Rubber World, 2014, 250(6): 26-29.
- [6] 葛岚,潘卫荣,陈建文,等. 新型植物基环保油增塑剂的应用[J]. 橡胶科技市场,2011,9(1):25-28.
- [7] 李再峰,董惠民,刘晓丹,等. 端羟基液体丁腈橡胶增塑氢化丁腈橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2011,34(4):277-281.
- [8] 陈振勇,陈朝晖. 增塑剂RF50在NR中的应用[J]. 橡胶工业,2011,58(4):218-221.
- [9] 周磊,黄义钢,姜杰,等. 国产环保橡胶油在绿色轮胎胎面胶中的应用[A]. “确成杯”第八届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会. 大连:2012:232-237.
- [10] 刘勇,林芳,张婷,等. 环保型增塑剂HEXAMOLL DINCH对丁腈橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技市场,2012,10(11):18-21.
- [11] 劳俊杰,冯芝娟,王玉寅,等. 环保型增塑剂ATBC在NBR中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,2014,35(2):47-50.
- [12] 冯涛,于恩强,秦锴,等. 环保型橡胶增塑剂在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技,2016,14(10):39-42.
- [13] 于恩强,冯涛,王瑞瑞,等. 环保型橡胶增塑剂的研制及其充油丁苯橡胶的性能[J]. 橡胶科技,2015,13(12):27-30.
- [14] 任月庆,赵素合,李倩倩,等. 反应性增塑剂液体聚异戊二烯橡胶对异戊橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2014,61(2):89-94.
- [15] 李倩倩,赵素合,张兴英,等. 反应性液体异戊二烯橡胶增塑丁苯橡胶的性能[J]. 橡胶工业,2014,61(1):5-10.
- [16] 韩悦,王朝,邵倩,等. 大豆油对丁腈橡胶增塑作用的研究[J]. 橡胶工业,2013,60(8):458-461.

收稿日期:2017-04-06

Development of Environmentally Friendly Rubber Plasticizer

XIAO Ying¹, LIU Yunlong²

(1. Southwest Research and Design Institute of Chemical Industry, Chengdu 610225, China; 2. CNPC Jichai Power Equipment Company Chengdu Compressor Plant, Chengdu 610100, China)

Abstract: In this paper, the classification of environmentally friendly rubber plasticizers and production process of environmentally friendly aromatic oil were introduced, the production status of foreign manufacturers such as Hansen & Rosenthal, Nynas and Total, was summarized, and the research and development status of environmentally friendly rubber plasticizers in China, and the production status of major domestic companies such as CNPC Liaohe Petrochemical, Karamay Petrochemical and China Offshore Bitumen, were reviewed. It was strongly recommended that rubber additives manufacturers would strengthen the development of environmentally friendly rubber plasticizers.

Key words: environmentally-friendly rubber plasticizer; environmentally-friendly aromatic oil; naphthenic oil; polycyclic aromatic hydrocarbons