

国产环保橡胶油的开发及其在胎面胶中的应用

于恩强¹, 杨文中², 马景光², 李 军¹, 商希红¹

(1. 中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256601; 2. 中海油气开发利用公司, 北京 100022)

摘要:介绍国产环保橡胶油的开发及其在轮胎胎面胶中的应用。以环烷基重质原油为原料, 采用加氢-糠醛精制联合工艺 A 生产的环保橡胶油各项性能指标均与传统糠醛精制工艺产品相当, 在全钢载重和半钢轿车子午线轮胎胎面胶中的应用性能也相差不大, 完全可以满足胎面胶的性能要求。

关键词:环保橡胶油; 加氢精制; 糠醛精制; 轮胎; 胎面胶

中图分类号: TQ330.38⁺4; TQ336.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2015)07-0420-04

作为欧盟 REACH 法规关于轮胎用橡胶油环保限令的前身, 2005/69/EC 号指令一经推出即引起了国内轮胎用橡胶油从业者的广泛关注^[1-7]。由于轮胎用油的技术特点, 需要轮胎用环保橡胶油在保证环保的基础上保留足够多的芳烃, 因此, 不能采用普通环烷油或石蜡油进行直接替代。国内橡胶油研究人员开展了卓有成效的技术探索与产品开发工作, 突破了当时只有欧洲、日本等少数国家和地区掌握的核心技术, 实现了轮胎用环保橡胶油的国产化。付玉娥等^[4]基于糠醛精制工艺开发了二次抽提工艺, 利用中国海洋石油总公司(简称中海油)自有的环烷基原料生产出芳碳率达到 12% 以上的环保橡胶油, 率先实现了国产化; 孙井侠^[5]通过糠醛浅度精制和白土补充精制的联合工艺, 利用中国石油辽河石化分公司的环烷基原料开发出芳碳率达到 13% 左右的环保橡胶油; 杨新华等^[6]采用加氢工艺以环烷基原料生产出芳碳率达到 10% 左右的环保橡胶油; 王玉章等^[7]开发了基于溶剂精制技术的 ARE 工艺, 并在济南炼油厂进行工业化试生产, 产品的芳碳率达到 20% 左右。

从上述研究成果来看, 环保橡胶油的核心生产技术主要集中在溶剂精制工艺和加氢工艺上。溶剂精制工艺较容易生产出高芳烃的橡胶油, 但受分配因数和互溶温度的限制, 较难实现稠环芳

烃的充分分离, 限制了芳烃含量的进一步提高; 加氢工艺可实现对芳烃的选择性加氢饱和或开环, 从而降低油品中的致癌物含量。但是, 目前的催化剂在将稠环芳烃饱和或开环的同时对芳烃总含量和粘度的降低过度, 也限制了环保橡胶油中芳烃含量的进一步提高。由中海油自主开发的加氢-糠醛精制联合工艺可弥补单一工艺的缺陷, 在大幅度降低稠环芳烃含量的同时能够避免理想芳烃和粘度的损失, 取得了显著的应用效果。

1 原料选取

我公司在生产轮胎用环保橡胶油时所采用的原料为中海油自产的环烷基重质原油, 该原油具有高芳烃、高环烷烃的特点。由于在海洋石油开采、运输、炼制过程中进行了严格的质量控制, 同时避免了与其他品种原油的混合, 因此使其减三线馏分油原料保持了较好的环烷基特性以及各项指标的稳定性, 为高质量产品的稳定生产奠定了基础。

中海油环烷基减三线馏分油的性质如下: 色号 3.5, 闪点 220 °C, 运动粘度 (100 °C) 21.34 mm² · s⁻¹, 密度 (20 °C) 0.955 2 Mg · m⁻³, 凝点 3 °C, 芳烃、环烷烃和链烷烃的碳数占总碳数的比例 (C_A, C_N 和 C_P) 分别为 22%, 40% 和 38%, 多环芳烃 (PCA) 质量分数 0.103, 苯并 a 芘 (BaP) 含量 14.1 mg · kg⁻¹, 8 种致癌物质 (PAHs) 总含量 170.2 mg · kg⁻¹。可以看出, 环烷基减三线馏分油的闪点、运动粘度

作者简介: 于恩强 (1982—), 男, 河北唐山人, 中海沥青股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事环烷基油的加工与环烷基润滑油的开发工作。

和密度等指标均能满足轮胎用环保橡胶油的要求,但 PCA 质量分数和 PAHs 总含量远高于 REACH 法规的环保要求,需要进一步精制才能作为轮胎用环保橡胶油。

2 生产工艺

中海油生产轮胎用环保橡胶油的传统工艺为糠醛精制工艺^[4],所采用的原料为环烷基减三线馏分油。这种工艺对原料的要求极为苛刻,必须限制原料中致癌物含量在一定范围内才能使用,否则极易生产出环保指标不合格的产品。经过研究发现,原料经过缓和条件的加氢精制,可以大幅度降低致癌物含量。

加氢前后减三线馏分油中 BaP 含量分别为 14.1 和 0.7 mg · kg⁻¹,PAHs 总含量分别为 170.2 和 74.4 mg · kg⁻¹。可以看出,加氢后原料中的 BaP 基本被除掉,PAHs 含量降低了 56% 以上。因此,采用加氢-糠醛精制联合工艺可以放宽对原料中的致癌物要求,进而放宽对原料切割温度的限制,能够显著提高减三线馏分油的收率。工业试验结果表明,采用加氢-糠醛精制联合工艺可以放宽对原料切割温度的限制,扩大原料的选取范围;同时,由于加氢过程中除去了大部分的致癌性芳烃,使产品的收率进一步提高,致癌物含量明显下降,取得了很好的效果。

3 产品性质

中海油通过加氢和糠醛精制工艺的不同组合方法,试产了两种轮胎用环保橡胶油,并与传统的糠醛精制工艺产品及国外某公司产品进行对比,结果见表 1。

从表 1 可以看出:联合工艺 A 产品与传统工艺产品在各项指标上都非常接近,可以认为是同一种产品;联合工艺 B 产品与国外某公司产品相比,尽管 C_A 值略低,但 C_N 值高出 18%,苯胺点低近 5℃,反映出联合工艺 B 产品在高含量芳烃和环烷烃的共同作用下,与橡胶的相容性更好,但由于该工艺较复杂,目前尚未工业化。

4 应用评价

加氢-糠醛精制联合工艺 A 是在原溶剂精制

表 1 不同工艺生产的环保橡胶油产品性质对比

项 目	联合工艺 A 产品	联合工艺 B 产品	传统工艺产品	国外某公司产品
	A 产品	B 产品	产品	司产品
色号	1.5	3.5	>6.0	—
运动粘度/ (mm ² · s ⁻¹)				
100℃	19.01	19.90	19.20	19.00
37.8℃	655.4	1 125.4	658.61	410 ¹⁾
密度(20℃)/ (Mg · m ⁻³)	0.943 1	0.961 5	0.945 0	0.950 ²⁾
闪点/℃	220	220	220	270
苯胺点/℃	82.1	63.3	81.6	68.0
酸值/[mg(KOH) · g ⁻¹]	<0.05	<0.5	>1	—
粘重常数	0.880 2	0.902 5	0.88	0.89
碳型分析/%				
C _A	12.8	21.1	13.0	25.0
C _N	48.3	48.0	50.1	30.0
C _P	38.9	30.8	36.9	45.0
PCA 质量分数×10 ²	2.5	2.5	1.83	2.5
BaP 含量/(mg · kg ⁻¹)	未检出	未检出	0.3	0.2
PAHs 含量/ (mg · kg ⁻¹)	未检出	1.5	2.3	1

注:1)40℃;2)15℃。联合工艺 A 和传统工艺产品均为工业产品;联合工艺 B 产品为中试产品。

的基础上增加了浅度的加氢精制工艺,主要目的是脱除对油品使用性能不利的环境酸,从而使环保油的酸值大幅下降,更有利于环保橡胶油在橡胶制品中的应用性能;同时,浅度的加氢精制还能够脱除大部分致癌性多环芳烃,使环保橡胶油的环保性能进一步提高;油品的色号也随之减小,油品颜色变浅,除了可在黑色橡胶制品中应用外,也可以在一些对颜色要求不高但较深的彩色橡胶制品中使用。浅度的加氢精制并没有改变环保橡胶油的基本碳型结构,因此在油品的使用性能上应该不会造成任何影响。

4.1 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

采用传统的糠醛精制工艺和加氢-糠醛精制联合工艺 A 生产的环保橡胶油在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用性能对比如表 2 所示。

从表 2 可以看出:与传统工艺环保橡胶油相比,联合工艺 A 环保橡胶油胶料的门尼焦烧时间 t₅ 延长,加工安全性略好;t₁₀ 延长,有利于胶料在硫化前充分充模,降低废品率;t₉₀ 缩短,表明联合工艺环保橡胶油混炼胶在开始硫化后能够很快硫化,但二者相差并不大,不需要对胶料配方中的硫化体系进行调整;硫化速率较高,能够提高生产效

表 2 两种不同工艺产品在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用性能对比

项 目	联合工艺 A 产品	传统工艺 产品
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	67	65
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		
t_5	77.3	72.0
Δt_{30}	13.9	10.3
硫化仪数据(150 ℃)		
$M_L/(dN \cdot m)$	17.5	15.2
$M_H/(dN \cdot m)$	31.6	31.2
t_{10}/min	11.4	10.1
t_{90}/min	15.5	16.7
邵尔 A 型硬度/度	76	72
100%定伸应力/MPa	2.45	2.33
300%定伸应力/MPa	13.2	12.5
拉伸强度/MPa	27.9	28.1
拉断伸长率/%	534	551
拉断永久变形/%	2.9	2.4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	107	111
回弹值/%	56	57
阿克隆磨耗量/cm ³	0.212	0.265
抗湿滑性/%	30	32
功率损耗/(J·r ⁻¹)	1.32	1.34
动态变形/mm	2.14	2.30
压缩生热 ¹⁾ /℃	11.9	12.7
100 ℃×48 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	78	75
拉伸强度/MPa	27.8	27.8
拉断伸长率/%	532	538
阿克隆磨耗量/cm ³	0.251	0.256

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃。硫化条件为 150 ℃×(t_{90} +10 min)。

率;老化前后硫化胶的主要物理性能均相差不大。

耐磨性、抗湿滑性和滚动阻力并列为轮胎的三大使用性能。采用阿克隆磨耗机测试硫化胶的耐磨性,采用 BM 型摆式摩擦因数测定仪测试硫化胶的抗湿滑性,采用 RSS-Ⅱ型橡胶滚动阻力试验机测试试样在滚动过程中的功率损耗,以考察硫化胶的滚动阻力。从表 2 可以看出,在实验室条件下,联合工艺 A 环保橡胶油硫化胶的耐磨性、抗湿滑性和滚动阻力均与传统工艺环保橡胶油硫化胶相差不大。

4.2 在半钢轿车子午线轮胎胎面胶中的应用

采用传统糠醛精制工艺和加氢-糠醛联合工艺 A 生产的环保橡胶油在半钢轿车子午线轮胎胎面胶中的应用性能对比如表 3 所示。

从表3可以看出:与传统工艺环保橡胶油相

表 3 两种不同工艺产品在半钢轿车子午线轮胎胎面胶中的应用性能对比

项 目	联合工艺 A 产品	传统工艺 产品
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	56	56
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		
t_5	50.3	49.4
Δt_{30}	9.3	9.1
硫化仪数据(150 ℃)		
$M_L/(dN \cdot m)$	16.2	15.8
$M_H/(dN \cdot m)$	32.0	33.0
t_{10}/min	7.80	7.55
t_{90}/min	14.6	14.6
邵尔 A 型硬度/度	71	71
100%定伸应力/MPa	2.53	2.52
300%定伸应力/MPa	12.9	13.0
拉伸强度/MPa	20.0	19.6
拉断伸长率/%	438	430
拉断永久变形/%	6.4	5.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	48
回弹值/%	29	29
阿克隆磨耗量/cm ³	0.070	0.080
抗湿滑性/%	29	32
功率损耗/(J·r ⁻¹)	2.23	2.60
动态变形/mm	1.67	1.95
压缩生热 ¹⁾ /℃	17.5	18.8
100 ℃×48 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	77	75
拉伸强度/MPa	19.4	19.3
拉断伸长率/%	398	374
阿克隆磨耗量/cm ³	0.092	0.067

注:同表 2。

比,联合工艺 A 环保橡胶油胶料的门尼焦烧时间 t_5 和 t_{10} 略有延长, t_{90} 相同,表明两种工艺环保橡胶油胶料的硫化特性相差并不大,不需要对胶料配方中的硫化体系进行调整;老化前后硫化胶的主要物理性能、耐磨性、抗湿滑性和滚动阻力均相差不大,能够满足半钢子午线轮胎胎面胶的性能要求。

5 结语

中海油环保橡胶油是以自产的环烷基重质原油为基础,通过研发核心生产技术,实现了轮胎用环保橡胶油的工业化,是国内率先问世的国产环保橡胶油产品。2009 年以传统糠醛精制工艺实现了环保橡胶油的批量生产,产品通过了欧盟的 REACH 认证,并在合成橡胶和轮胎用油领域得到广泛应用,深受客户好评。目前,中海油环保橡胶油实现了加氢-糠醛精制联合工艺 A 的工业化

应用,在产品质量和收率上都得到大幅度提升。今后还将实现加氢-糠醛精制联合工艺 B 的工业化应用,届时将获得质量可与国外高档产品比肩的轮胎用环保橡胶油产品。

参考文献:

- [1] 谢忠麟. 欧盟环保法规和 REACH: 压力和机遇[A]. 第四届全国橡胶行业及相关行业技术与贸易交流会议论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2008:37-54.
- [2] 张洪林. 市场呼唤环保型橡胶填充油的开发[J]. 中国石化,2009(2):20-21.
- [3] 马书杰,马丙水,杨建湘. 欧盟环保指令对轮胎橡胶油产品的

- 影响及对策研究[J]. 润滑油,2009,24(2):6-22.
- [4] 付玉娥,于恩强,商希红. 环保橡胶油的研究开发及工业化[J]. 润滑油,2011,26(5):7-11.
- [5] 孙井侠. 芳烃油替代品的研发和应用展望[A]. 第四届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2007:268-273.
- [6] 杨新华,吕贞,蔡烈奎. NAP10 环保轮胎橡胶油的开发及应用[A]. 中国汽车工程学会燃料与润滑油分会第十四届年会论文集[C]. 湖北:中国汽车工程学会汽车燃料与润滑油分会,2010:186-190.
- [7] 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.

收稿日期:2015-01-30

韩泰首次为保时捷提供原配胎

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015 年 4 月 14 日报道:

韩泰轮胎有限公司首次为保时捷提供原配胎,即将为保时捷 Macan 车型供应 Ventus S1 evo2 SUV 超高性能(UHP)轮胎(2 种规格组合使用),如图 1 所示。



图 1 Ventus S1 evo2 SUV 轮胎

韩泰表示,Ventus S1 evo2 SUV 轮胎将装配于直径为 457.2 或 482.6 mm(18 或 19 英寸)的轮辋,两种规格组合使用:235/60R18(前轮)和 255/55R18(后轮)或者 235/55R19(前轮)和 255/50R19(后轮)。这是第一次来自于斯图加特跑车制造商的车型配备韩泰 UHP 轮胎。

韩泰公司副主席兼首席执行官 Seung Hwa Suh 说:“我们的旗舰轮胎产品具有针对高性能 SUV 的创新技术和先进的设计特征,很高兴德国

又一家高档汽车制造商——保时捷有信心选择我们的轮胎产品作为原配胎。与其他轿车轮胎产品一样,Ventus S1 evo2 SUV 轮胎提供了运动和直接驾驶体验,同时兼具安全性和舒适性。”

韩泰公司给出了其 UHP 旗舰产品 Ventus S1 evo2 SUV 轮胎的概念,即针对高性能、高动力车辆的驾驶者,以及追求轮胎所有参数体现运动性能同时不牺牲驾驶舒适性和低滚动噪声性能的驾驶者。

韩泰声称,Ventus S1 evo2 SUV 轮胎技术包括多个胎面半径和双层人造丝胎体,使轮胎在各种条件下的接地面积最大。轮胎具有出色的防水滑性能和最佳路面接触,在湿滑和干燥条件下均具有完美的平衡性能。高速行驶时的操纵性能和安全性能也明显改善。

Ventus S1 evo2 SUV 轮胎采用了高度发展的新一代白炭黑胶料以及优化的交联体系,改善了轮胎的湿牵引性能、耐热老化性能和耐磨性能。为了使驾驶更加舒适,轮胎的胎侧形状设计更符合空气动力学,进一步降低了轮胎噪声,并突出了轮胎的运动外观。

Ventus S1 evo2 SUV 轮胎主要由韩泰公司位于匈牙利的工厂生产,目前产品阵容包括 37 个规格,胎面宽度范围为 225~315 mm,名义高宽比范围为 30~65,主要是超负荷产品(XL),速度级别为 W/Y。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)