

环保油在国内绿色轮胎中的应用研究进展

赵 敏, 吴秀兰

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:概述符合欧盟指令的环保油种类及生产状况, 重点介绍环保油在国内绿色轮胎中的应用研究进展。目前符合欧盟环保指令的橡胶油包括处理芳烃油、重环烷油、浅度溶剂抽提油、残余芳烃抽提物以及其他类型的调合油; 国外对环保油开发较早, 取得了显著成绩, 国内对环保油的研究开发进展很快。在胎面胶配方中以充环保油丁苯橡胶(SBR)1723 替代充芳烃油 SBR1712, 通过调整其他配方组分, 可以降低轿车子午线轮胎的滚动阻力, 并改善抗湿滑性能; 以充环保油 SBR1739(结合苯乙烯含量高)替代 SBR1723 可使轿车子午线轮胎综合性能优异, 且油耗低; 以充环保重环烷油的 SBR1762 替代 SBR1723, 在保证轮胎性能的前提下, 可大幅降低生产成本。国产环保油作为软化剂应用于子午线轮胎配方中可以保证轮胎性能满足相关标准要求, 同时降低生产成本。

关键词:环保油; 芳烃油; 绿色轮胎

中图分类号: TQ330.38⁺4; U463.341⁺.6

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2015)08-0451-04

多年来, 我国轮胎工业始终保持着良好的发展势头, 尤其是进入 21 世纪以来发展更为迅速, 目前我国轮胎生产总量和出口总量已经稳居世界第一, 成为世界轮胎第 1 生产大国。但由于我国轮胎企业的产品大多以中低端为主, 主要靠以性价比去占领市场^[1], 因此我国仍称不上世界轮胎生产强国。

20 世纪 80 年代中期以来, 为提高胶料性能, 轮胎生产过程中普遍使用含有致癌的多环芳烃化合物(PAHs)的高芳烃油作为软化剂以及使用充芳烃油的溶聚丁苯橡胶(SSBR), 不仅危害工人健康, 还随着轮胎的使用散发到环境中, 对土壤和水生生物等产生危害, 严重污染了环境^[2]。为此, 欧盟颁布了 2005/69/EC 指令(多环芳烃指令)和《欧盟化学品的注册、评估、授权和限制法规》, 即 REACH 法规, 对轮胎中有致癌风险的 PAHs 含量做出限制, 并于 2010 年 1 月 1 日起正式实施^[3]。此后, 欧盟又出台轮胎标签法规 EC 1222/2009(自 2012 年 11 月 1 日起实施), 要求在欧盟销售的轿车轮胎、轻型载重轮胎、载重轮胎及公共汽车轮胎必须加贴标签, 标示出轮胎的燃油效率、滚动噪声和湿抓着力等级, 其核心目的是推广绿

色轮胎。

美国和欧盟是我国轮胎产品的主要出口目的地, 这些法规的实施使我国轮胎出口面临着众多技术壁垒。在绿色轮胎已经成为世界轮胎发展潮流和方向的形势下, 为继续占领市场, 提高产品附加值, 我国轮胎企业必须不断进行科技创新, 开展以环保油替代传统高芳烃油的研究, 加强绿色轮胎的研发力度。

1 符合欧盟指令的环保油种类及生产

1.1 分类

欧盟颁布的 2005/69/EC 指令规定: 直接投入市场的添加油或用于制造轮胎的添加油应符合以下技术参数: 苯并芘(BaP)含量应低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 同时 8 种 PAHs 总含量应低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。如果填充油含有的 PAHs 超过一定浓度(BaP 超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 或所列出的 PAHs 的总含量超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 则此种填充油不得投放市场和用于轮胎生产。目前, 能够符合环保指令的橡胶油有以下几种: ①处理芳烃油(TDAE); ②重环烷油(NAP); ③浅度溶剂抽提油(MES); ④残余芳烃抽提物(RAE); ⑤其他类型的调合油, 如采用环烷油和减压渣油调合^[4]。其中, TDAE 是对 DAE 进行再精制, NAP 是以环

烷基原油馏分油经溶剂精制或适当条件的加氢精制而成, MES 是馏分油经溶剂浅度精制或采用加氢工艺浅度精制而成, 如果原料为石蜡基, 则还需要经过脱蜡精制。RAE 也称 TRAE, 是以减压渣油为原料, 经过溶剂脱沥青, 再经溶剂精制而成。

1.2 生产

国外对有毒的普通型填充油替代品的研究开发比较早, 始于 20 世纪 90 年代, 现在已经取得了显著的成绩。目前可以生产环保型橡胶油的公司主要有德国汉圣公司、美国壳牌石油公司、瑞典尼纳斯公司和法国道达尔公司等。2009 年之前我国轮胎企业的环保油大部分需要进口^[5], 但近年来, 国内对环保油的研究开发进展很快, 不断缩小与国外的技术差距。国内生产环保型橡胶油的企业主要有克拉玛依石化公司、中海油气开发利用公司、中国石化济南分公司和中国石油辽河石化分公司等企业^[6]。

2 环保油在绿色轮胎中的应用

绿色轮胎至少包括 3 个特点: (1) 轮胎具有低滚动阻力、低燃油消耗、出色的操纵稳定性、更短的制动距离和更好的耐磨性能; (2) 轮胎生产工艺节能、清洁和环保; (3) 轮胎用原材料符合环保要求并具有优异的应用性能^[5]。由此可见, 生产综合性能优异的绿色轮胎必须使用环保油。

2.1 采用填充环保油的丁苯橡胶(SBR)

合成橡胶(SR)最重要、用量最大的用途是生产汽车轮胎^[7]。SR 中的 SBR、顺丁橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)和乙丙橡胶(EPDM)是轮胎工业常用胶种, 其中 SBR 用量最大。在 SBR 中填充石油馏分既提高了 SBR 的产量, 又降低了生产成本。由于充油 SBR 与非充油 SBR 相比, 除了具有良好的加工性能外, 还具有生热低、滞后损失小、低温性能好的优点, 用于胎面胶中具有较好的牵引性能和耐磨性能^[8], 因此在轮胎工业中得到广泛应用。

随着人们对环境保护的重视以及欧盟环保指令的实施, 传统的 SBR1712(结合苯乙烯质量分数为 0.235, 填充 37.5 份芳烃油)已经不能满足轮胎生产的要求。因此, 充环保油 SBR 在轮胎中

的应用研究成为行业热点之一。

赵平等^[9]研究了环保芳烃油对充油 SBR 性能的影响, 即对比充环保油 TDAE 的 SBR1723 与充 DAE 的 SBR1712(SBR1723 的基本结构与 SBR1712 完全相同, 只是将填充的 DAE 替换为 TDAE, 为中国台湾省台橡股份公司产品)的性能, 并进行两者在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用研究对比。结果表明: SBR1723 硫化胶的拉断伸长率下降, 滚动阻力和生热降低, 耐磨性较好, 抗湿滑性能有所下降; 将其应用于轿车子午线轮胎胎面胶配方时, 通过适当提高白炭黑用量, 不但可以进一步降低滚动阻力, 而且可以改善抗湿滑性能。目前, 中国石化齐鲁石油化工股份有限公司、普利司通(惠州)合成橡胶有限公司和中华化学工业有限公司等企业均生产填充环保油的 SBR1723。

由于在轮胎胎面胶中使用或并用高结合苯乙烯 SBR 能提高轮胎的抗湿滑性能^[10], 因此中华化学工业有限公司开发了在 100 份干胶中充 37.5 份 TDAE、结合苯乙烯质量分数约为 0.40 的 SBR1739, 以期有助于进一步提高轮胎的抗湿滑性能。熊国华等^[11]进行了在绿色环保轿车子午线轮胎胎面胶中以 SBR1739 等量替代 SBR1723 的研究, 并进行了成品轮胎试制。结果表明: 在胎面胶配方中用 SBR1739 等量替代 SBR1723, 并调整其他配方组分, 可以使胶料的压缩生热和滚动阻力大幅降低, 而其他物理性能变化不大; 同时 0℃下损耗因子($\tan\delta$)增大, 60℃下 $\tan\delta$ 减小, 符合绿色环保轮胎胎面胶的性能要求; 试制的 204/60R15 91V 轿车子午线轮胎强度、耐久和高速性能良好, 湿牵引性能和操控性能优异, 油耗低。

梁红文等^[12]利用壳牌石油公司生产的环保油 RAE 制备了充 RAE 的高乙烯基 SSBR, 并进行了其在高性能轮胎胎面胶中的应用研究。结果表明, 充 RAE 的高乙烯基 SSBR 与 BR 并用胶的加工性能、综合物理性能和耐磨性能良好, 生热和滚动阻力低, 抗湿滑性能好, 能有效解决轮胎胎面胶滚动阻力与抗湿滑性之间的矛盾, 达到抗湿滑性能与滚动阻力之间较佳的平衡, 满足高性能绿色轮胎发展的需要。

为打破国外产品垄断, 国内中海油气开发利

用公司利用自主研发的环保油制备了充环保油 SBR,付玉娥等^[13]对其性能进行了研究,并与国外同类产品进行了对比。结果表明,充国产环保油的 SBR 胶料具有较好的加工性能、物理性能和动态性能,综合性能与充芳烃油的 SBR 和充国外环保芳烃油的 SBR 胶料相当。

此外,由于国产 NAP 与进口 TDAE 相比,具有成本低、交货周期短等优势,因此国内中华化学工业有限公司采用国产 NAP 开发成功充油 SBR1762。该产品经德国 BIU(环境致癌物质生化研究所)检测,结果证明可以满足欧盟 REACH 法规对 PAHs 的限制要求^[13]。朱江涛等^[14]进行了 SBR1762 与 SBR1723 性能的对比研究,结果表明:两者的理化性能、相对分子质量及其分布水平无明显差异,加工性能相近;与 SBR1723 胶料相比,SBR1762 胶料滚动阻力略小,抗湿滑性能基本一致。王玉海等^[15]研究了 SBR1762 在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:采用 SBR1762 的成品轮胎高速性能和耐久性能与采用 SBR1723 的成品轮胎基本无差异,能够满足使用需求,并使生产成本大幅下降。充国产环保油 SBR 的推广应用将有助于在保持轮胎良好性能的前提下,降低生产成本,提高产品的竞争力,从而推动轮胎工业进一步健康发展。

2.2 以环保油作为配方软化剂

在轮胎配方中作为软化剂使用的芳烃油对人类健康的危害以及对环境的污染受到各国的极大重视。德国汉圣公司率先在国际上推出的 TDAE 型环保油 TUDALENSX 500 和 VIVATEC 500,获得了跨国轮胎制造商如米其林、固特异和普利司通等公司的认可和使用,跨国轮胎制造商在国内的合资厂为生产出口轮胎也在大量使用德国汉圣公司的 TDAE。壳牌石油公司等其他国际大石油企业也纷纷与跨国轮胎制造商合作,推出了各种环保油,但进口环保油产品价格高,增加了轮胎产品的成本。

国内研究开发环保软化剂虽然起步较晚,但目前已经取得了显著成绩。例如青岛海佳助剂有限公司以石化企业炼油厂基础油为原料,采用精制、加氢工艺去除了 PAHs 等有害成分(使得每千克油中 PAHs 总含量低于 10 mg),并添加了拥

有自主知识产权的改性剂制得环保油 HJ-1。该产品满足欧盟 2005/60/EC9/EC 法规,达到环保型橡胶操作油的要求,并于 2010 年 2 月 9 日通过国家级技术鉴定^[16]。杨树田等^[16]进行了将环保油 HJ-1 应用于全钢载重子午线轮胎的研究,结果表明:采用环保油 HJ-1 替代进口环保油,胶料的各项性能良好;在胎侧胶和胎面冠部胶配方中使用环保油 HJ-1,硫化胶物理性能符合技术要求;相应成品轮胎的耐久性能和速度性能满足国家标准要求,生产成本大幅降低。

中国石油辽河石化分公司自主研发的环保型橡胶油先后通过 3 家国际权威机构检测,产品已完全符合出口欧盟市场的环保轮胎要求。截至 2014 年 8 月 5 日,该公司共申报了 16 项环保油专利,其中 14 项专利获得授权,该公司通过了国内大型轮胎生产企业——佳通轮胎公司的供应商评审,产品成功替代原使用的 8108 产品和德国汉圣公司的 V700 产品,开发了 $2\text{万 t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的环保橡胶油新的潜在市场^[17]。曾季等^[18]进行了将中国石油辽河石化分公司生产的环保油 NAP01 和 NAP02 应用于半钢子午线轮胎中的应用研究,并与国外环保油进行对比,结果表明:环保油 NAP01 和 NAP02 均符合欧盟环保指令要求;应用环保油 NAP01 和 NAP02 的胶料与应用进口环保芳烃油的胶料性能相近;与应用芳烃油的胶料相比,应用环保油 NAP01 和 NAP02 的胶料门尼粘度较低,门尼焦烧时间较长,滚动阻力较小,但抗湿滑性能稍差;采用环保油 NAP01 试制的 225/45ZR17 高性能轿车子午线轮胎各项性能均符合相应国家标准要求,且具有较优异的滚动阻力性能。

范山鹰等^[19]通过试验对北京鑫源油品工贸中心生产的不含 PAHs 的非石油系环保油在轮胎胎面胶配方中进行了应用评价,结果表明:该环保油的化学性能与芳烃油相近,添加该环保油配方的硫化胶物理性能与芳烃油配方硫化胶的物理性能无显著差异,100℃×48 h 热空气老化后添加环保油配方的硫化胶物理性能优于添加芳烃油配方的硫化胶。

随着欧盟环保指令的影响在国内的逐步深入,国内大型轮胎企业及外资企业已经在轮胎配

方中采用环保油替代芳烃油,例如,米其林公司、佳通轮胎公司、普利司通公司、三角集团、韩泰公司、中策橡胶集团有限公司、固特异公司和山东玲珑轮胎有限公司等企业环保油的年消费量都已经在千吨以上,而且其中大部分轮胎制造厂仍处于过渡使用阶段,这也就意味着国内环保油的使用量还有很大的上升空间。

国产环保油作为软化剂应用于子午线轮胎不但可以保证轮胎性能满足相关标准要求,同时有利于降低生产成本。国内环保油生产企业和轮胎企业应联合起来与科研院所和高校进行产学研合作,进一步开发出物美价廉的产品,加强应用研究力度,提高产品竞争力,抢占市场份额,与国内轮胎企业共享技术创新成果,共享轮胎工业发展红利。

3 结语

我国已经成为世界轮胎生产大国,但要成为真正的世界轮胎强国还有很长的道路要走。在经济全球化形势下,轮胎行业的竞争将更加激烈,同时各国纷纷加大对环境保护力度的趋势下,技术壁垒将不断提高,不但对轮胎性能要求提高,而且对轮胎生产工艺提出要求,我国轮胎企业必须紧跟时代发展潮流,迎接挑战、抓住机遇,全方位提高设计、营销、品牌和服务等能力,更要以技术创新为基石,研发利用环保材料,开发绿色生产工艺,提高产品的技术含量和附加值,从而获得更大的生存和发展空间。

参考文献:

- [1] 中国是全球最大的轮胎生产国 产量约占全球轮胎总产量的1/3 [EB/OL]. [2015-1-21]. <http://yp.qc188.com/news/201308/37410.html>.
- [2] Anna Wik, Göran Dave. 环境中轮胎磨损颗粒的产生及影响 [J]. 赵敏, 译. 轮胎工业, 2014, 34(9): 528-538.

- [3] 谭佳. 橡塑行业相关的绿色指令之 PAHs 指令 [EB/OL]. [2015-1-21]. http://www.hnyxchem.com.cn/cn/news/2_60.html.
- [4] 刘东, 王云霞, 赵雨萍, 等. 催化加氢-溶剂抽提联合工艺制备高 CA 值环保型橡胶填充油 [J]. 润滑油, 2013, 28(3): 37-42.
- [5] 陈志宏. 我国绿色轮胎的发展及其对橡胶助剂的需求 [J]. 橡胶科技市场, 2013, 11(8): 5-12.
- [6] 于恩强, 付玉娥, 马景光, 等. 国内环保轮胎橡胶油产品与市场现状 [J]. 润滑油, 2012, 27(1): 12-17.
- [7] 赵姜维. 我国汽车轮胎用合成橡胶生产现状及发展趋势 [J]. 北京汽车, 2012(2): 5-9.
- [8] D. G. Moore, G. L. Day. 乳聚丁苯橡胶与溶聚丁苯橡胶在轮胎性能方面的比较 [J]. 李晓, 译. 橡胶参考资料, 1986(11): 34-41.
- [9] 赵平, 谢其诚, 李文东, 等. 环保芳烃油对充油 SBR 性能的影响 [J]. 轮胎工业, 2007, 27(3): 151-158.
- [10] 李花婷, 李迎. 不同牌号 ESBK 的性能特点及应用 [J]. 轮胎工业, 2007, 27(4): 214-218.
- [11] 熊国华, 李贞延, 张俊伟, 等. 丁苯橡胶 1739 在绿色环保轿车子午线轮胎胎面胶中的应用 [J]. 轮胎工业, 2014, 34(1): 35-39.
- [12] 梁红文, 任福君, 吴小兵, 等. 充环保油溶聚丁苯橡胶的制备及在高性能轮胎胎面胶中的应用 [J]. 轮胎工业, 2012, 32(8): 473-478.
- [13] 付玉娥, 孙元碧, 陈宏. 充国产环保油 SBR 的性能研究 [J]. 橡胶工业, 2010, 57(9): 542-547.
- [14] 朱江涛, 刘玉良. SBR1762 与 SBR1723 的性能对比 [J]. 橡胶工业, 2010, 57(10): 598-601.
- [15] 王玉海, 王伟, 闫双城. SBR1762 在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用 [J]. 轮胎工业, 2011, 31(1): 32-36.
- [16] 杨树田, 赵后鹏. 环保油 HJ-1 在全钢载重子午线轮胎中的应用 [J]. 轮胎工业, 2012, 32(1): 38-41.
- [17] 辽河石化公司环保油专利数量居中国石油之首. [EB/OL]. [2015-2-28]. <http://news.dahe.cn/2014/08-11/103320806.html>.
- [18] 曾季, 聂万江, 韩慧, 等. 环保油 NAP01 和 NAP02 在半钢子午线轮胎中的应用研究 [J]. 轮胎工业, 2013, 33(5): 285-289.
- [19] 范山鹰, 王静, 于军, 等. 新型环保油在胎面胶配方中的应用评价 [J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(20): 12-14.

收稿日期: 2015-04-22

启事 中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心、《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部拟定于 2015 年 9 月在四川成都举办“兴达杯”第 8 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会, 会议将围绕“创新发展·转型升级·循环经济”的主题, 围绕大经济环境呈现常态减缓发展、资源环境约束强化、美国轮胎“双反”等因素影响下, 轮胎行业面临的问题以及如何转型升级使企业健康发展等课题展开研讨。

欢迎轮胎、胶管、胶带、胶布、胶鞋企业同仁及科研院所、高等院校踊跃参与!