环保橡胶油产品的发展概况

宋君辉[1],杨文中[2],韩龙年[1],杨 琅[1]
(1.中海油炼油化工科学研究院,北京 102209;2.中海石油炼化有限责任公司,北京 100029)

摘要:简介橡胶油的作用机理,概述环保橡胶油产品的发展状况。环保橡胶油分为经处理芳烃油(TDAE)、环烷烃油(NAP)、浅度溶剂抽提油(MES)、残余芳烃抽提油(RAE)和调合油五大类。TDAE的使用性能较好,应用广泛;芳碳率(C_A)和环烷碳率(C_N)之和不小于55%的NAP与橡胶的相容性较好,应用前景良好;MES的C_A较小,饱和度和生产成本较高;RAE与丁苯橡胶(SBR)相容性较好,价格较低。填充TDAE的SBR1723、填充NAP的SBR1762以及填充RAE的SBR1783均可替代填充芳烃油(DAE)的SBR1712。

关键词:环保橡胶油;丁苯橡胶;经处理芳烃油;环烷烃油;浅度溶剂抽提油;残余芳烃抽提油
中图分类号:TQ330.38+4;TQ333.1 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2017)09-10-04

橡胶油又称橡胶增塑剂,是用于改善橡胶加工性能和使用性能的一种助剂,其在轮胎和橡胶制品胶料中应用广泛,可使橡胶分子间的作用力减小,提高胶料的塑性。

目前橡胶油主要有六大类,分别为石蜡油(链烷烃油)、环烷烃油(NAP)、芳烃油(DAE)、机械油、变压器油和工业凡士林,其中DAE与橡胶相容性好,加工性能明显优于其它橡胶油,不易喷出橡胶制品表面,在胶料中用量较大,适用于天然橡胶和各种合成橡胶,广泛用作橡胶操作油和填充油。但DAE含有大量的多环芳烃(PAHs),在轮胎和橡胶制品的加工、使用以及废弃物处理中对环境造成污染,对人体具有致癌性。欧盟REACH法规规定:直接投入市场的橡胶油或用于制造轮胎的橡胶油苯并[a]芘(BaP)含量不超过1 mg·kg^{-1},同时8种特定PAHs含量不超过10 mg·kg^{-1}。自2010年之后,美国、韩国和日本等也出台了相应的环保法规[1],限制DAE的使用。我国是轮胎生产大国,40%轮胎产品出口,而目前DAE的替代品环保橡胶油大部分依赖进口,价格较高,因此这些法规给我国轮胎和橡胶制品及橡胶油生产企业造成了很大的压力。

作者简介:宋君辉(1985—),男,山东乐陵人,中海油炼油化工科学研究院工程师,硕士,主要从事润滑油产品、生产工艺和催化剂的研究。

1 橡胶油的作用机理

橡胶油分为极性橡胶油和非极性橡胶油。极性橡胶油是不饱和度高的DAE,根据相似相溶原理,其主要用于增塑极性橡胶。在胶料中,极性橡胶油的小分子极性部分对应于橡胶大分子极性部分定向排列,对橡胶大分子链段起包围、阻隔作用,从而增大橡胶大分子间距离,减小橡胶大分子间作用力,增大橡胶大分子链运动能力[2-3]。非极性橡胶油是饱和度高的脂肪烃,如NAP和石蜡油,主要用于增塑非极性橡胶,在胶料中,由于其相对分子质量较小,无规律性的渗透于橡胶大分子之间,增大橡胶大分子间距离,削弱橡胶大分子间作用力,使橡胶大分子间容易滑移,胶料的流动性提高[4]。

橡胶油在橡胶中的主要功能[5]为:(1)显著降低橡胶大分子间作用力,使粉末状配合剂与橡胶良好浸润,从而改善胶料的混炼工艺;(2)使配合剂分散均匀,缩短胶料的混炼时间,降低胶料的混炼能耗和生热;(3)增大胶料的塑性、流动性、粘性,便于胶料的压延、挤出和成型等工艺操作;(4)改善胶料的物理性能,如降低胶料硬度和定伸应力,赋予胶料较高的弹性和较低的生热,提高胶料的耐寒性;(5)降低胶料成本。

2 环保橡胶油产品的发展

由于国外环保橡胶油开发较早,环保橡胶油

的分类和命名主要出自国外环保橡胶油生产商。目前，满足欧盟REACH法规的环保橡胶油有五大类，包括经处理芳烃油（TDAE）、NAP、浅度溶剂抽提油（MES）、残余芳烃抽提油（RAE）及调合油（如NAP/减压渣油调合油[6]）。其中，TDAE是对DAE进行再精制，以除去有害性PAHs所得的产品，再精制的方法主要有溶剂精制和加氢精制，其中以溶剂精制居多。TDAE化学组成接近DAE，在环保橡胶油中使用性能最好，但价格较高。NAP是环烷基减压馏分油经溶剂精制或缓和加氢精制所得的产品，其产量较为稳定，与橡胶的相容性仅次于TDAE。由于原材料供应不稳定，TDAE的产量波动较大，NAP将是很有前途的DAE替代品。MES主要以石蜡基馏分油为原料，其制备工艺过程与NAP相似。MES与橡胶油的相容性差，易喷出表面，其使用性能不及TDAE和NAP。RAE是以减压渣油为原料，经溶剂脱沥青，再将轻脱油进行溶剂精制所得的产品，其使用性能也较好。

2.1 TDAE

国外TDAE产品主要有德国汉胜-罗圣泰公司的Vivatec 500（简称V500）及其泰国分厂的Vivatec 400（简称V400）[7]，泰国石化IRPC公司的IRPC，西班牙Repsol石油公司的Extensoil 1996，法国道达尔公司的Plaxolene 25[8]，波兰Lotos公司的Quantilus T50，日本NOC公司的TDAE产品。在TDAE产品开发方面，A. Hisao等[9]利用中东原油的减压馏分油（350～600 ℃）制备出TDAE，K. Takasaki等[10]利用处理残渣油与润滑油基础油共混物[体积比（20～90）/（10～80）]制得满足欧盟REACH法规的TDAE，A. Anagha等[11]采用一段芳烃抽出润滑油研制出多环芳族化合物（PCA）含量低的TDAE，H. J. Yajnanarayana等[12]采用一段芳烃抽出油开发出PCA质量分数小于0. 03的TDAE。

我国众多油品生产企业在欧盟REACH法规实施前后开发了TDAE系列环保橡胶油，如苏州久泰集团有限公司、苏州艾润德石油化工有限公司、无锡市美湖特种油脂有限公司及上海绿菱特种蜡制品厂等企业在REACH法规实施之初就着手开发TDAE产品；中国石化济南炼油厂于2010就开发出TDAE产品，其采用ARE工艺技术，即以该公司润滑油的抽出液为原料，采用选择性溶剂和高效填料塔抽提，将三环及三环以上的PAHs抽出而保留一环和两环芳烃成分而生产出TDAE产品；中国海洋石油总公司以环烷基减三线馏分油为原料，通过加氢-糠醛精制工艺生产出了芳碳率（C_A）较大的HJA系列TDAE产品[13-14]，其中HJA1824在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用性能与进口TDAE和RAE相当[15]。在TDAE作填充油的应用中，台橡股份有限公司用TDAE制备的SBR1723基本结构特征与用DAE制备的SBR1712相同[16]，在轿车子午线轮胎胎面胶中用SBR1723替代SBR172，胶料的混炼和挤出等工艺性能虽然受到一定影响，但影响程度可接受。同时，随着橡胶加工设备的不断进步以及通过调整胶料加工工艺，完全可以消除TDAE填充橡胶的工艺不利因素，使填充TDAE的橡胶满足轮胎性能及生产工艺要求。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、申华化学工业有限公司[17]以及中国石油吉林石化公司等企业均生产填充TDAE的SBR1723。

2.2 NAP

为适应汽车等工业的发展，润滑油生产技术已从第1代发展到第4代，高成本低性能的第1代润滑油技术将被淘汰，但DAE，TDAE，RAE和MES的原料至今均来自于采用第1代生产技术的润滑油副产物，这些橡胶油有可能遭遇原料短缺的困境[7]，而NAP因原料（环烷基馏分油）有保证而将在橡胶行业显现其优势。瑞典尼纳斯公司是NAP生产的代表企业。目前，尼纳斯公司的NAP产品主要为Nytex 8450和Nytex 820，这些产品已有轮胎企业使用。市场上其他的NAP产品主要有荷兰壳牌公司的Gravex 985和Gravex 973、德国汉胜-罗圣泰公司的Vivatec 700（简称V700）、中国石油克拉玛依石化公司的NAP-10、中国海洋石油总公司的ZL-2以及中国石油辽河石化分公司的中芳烃含量NAP产品。

中国石油克拉玛依石化公司的NAP在行业中的知名度较高，为满足NAP在轮胎中的应用，公司开发出C_A为10%左右的NAP，该NAP在满足REACH法规要求的同时与NR，SBR和BR的相容性提高。中国海洋石油总公司利用其原料优势[18-19]，通过核心技术的应用，提高了NAP的产品收率和

品质。中国海洋石油总公司的NAP产品推广力度大，市场占有率高，在合成橡胶企业和轮胎企业应用较广。

南通申华化学工业有限公司利用C_A小、环烷碳率（C_N）大以及C_A+C_N不小于55%的NAP开发出可以替代SBR1712使用的SRB1762[20]。实际使用表明，C_A+C_N不小于55%的NAP与橡胶的相容性较好。

2.3 MES

MES为石蜡基馏分油经溶剂中度精制或中度加氢精制而成，其C_A较小，饱和度和生产成本较高[21]。国外MES产品主要有道达尔公司的Plaxolene MS、壳牌公司的Catenex SNR、美国Ergon公司的Hyprene L2000、德国汉胜-罗圣泰公司的Vivatec 200（简称V200）以及尼纳斯公司MES产品。MES的C_A仅为12%左右，而链烷碳率（C_P）高达55%以上，相应的苯胺点也高[7]，其与通用橡胶的相容性不如TDAE和NAP，我国轮胎生产较少使用MES。

2.4 RAE

RAE的C_A较大，与SBR相容性较好，价格较低，生产商较多。目前，RAE产品主要有道达尔公司的Plaxolene 50和壳牌公司的Flavex 595B，两者的C_A分别为34%和30%，均大于德国汉胜-罗圣泰公司的V500。

通过色谱/质谱联用测试表明，RAE可以满足苯并（a）芘（BaP）含量不超过1 mg·kg^{-1}、8种特定PAHs含量不超过10 mg·kg^{-1}的REACH法规要求。但RAE的PCA含量测试不适合采用IP 346，原因是二甲亚砜（环己烷饱和）无法将RAE分层。欧盟REACH法规指出，IP 346不适用的油品须采用有丝分裂指数（MI）方法，即诱变指数（AMES）方法测试PCA含量，欧洲石油化工协会确定，从2010年12月1日起，所有RAE必须检测MI[21]，且RAE的MI小于0.4。

与填充DAE的SRB1712和填充TDAE的SBR1723相比，填充RAE的SBR1783的炭黑混入时间、硫化特性、常规物理性能等差异不大[22]，通过微调胶料配方、生产工艺参数（密炼温度和转子转速）等，可消除这些差异，因此SBR1783可以替代SRB1712和SBR1723。对于绿色或高性能轮胎胎面胶，随着补强作用的强化，并适当增大白炭黑用量，橡胶填充油的影响减小，胎面胶滚动阻力降低的同时抗湿滑性能改善。

3 环保橡胶油产品的应用前景

1949年新中国成立前夕，我国汽车轮胎年产量仅为3万条左右，新中国成立后，国家全力恢复轮胎工业并扩大轮胎生产，积极破解轮胎生产技术、设备和原材料等难题。自2005年起，我国汽车轮胎年产量跃居世界第1位，到2016年，我国轮胎产量已达9.47亿条，其中子午线轮胎6.86亿条。作为世界轮胎生产大国，我国以绿色轮胎为发展方向。2014年我国出台了《绿色轮胎技术规范》，其中除对绿色轮胎产品性能提出要求外，还对其原材料提出要求，即从2015年1月起，我国生产的子午线轮胎和进口轮胎分别不应使用或不应含有DAE[23-24]。随着对欧盟REACH法规和我国《绿色轮胎技术规范》认识的深入，我国大型轮胎企业（如中策橡胶集团有限公司和三角集团有限公司等）以及外资和合资轮胎企业已全面采用环保橡胶油代替DAE，这些企业的环保橡胶油年消费量都在1 000 t以上，其轮胎产品已抢占市场先机，而其余大部分轮胎企业对环保橡胶油的使用仍处于过渡阶段，这意味着我国环保橡胶油使用还有很大的上升空间，传统橡胶油生产企业必须加快产品升级，以尽快赢得市场，为企业发展打下良好的基础。

参考文献：

[1] 郭新军.环保橡胶油的开发及应用[J].轮胎工业，2013，33（2）：73-77.
[2] Lodha A，Ghaadage R S，Ponrathnam S. Polycondensation Reaction Kinetics of Wholly Aromatic Polyesters[J]. Polymer，1997，38（25）：6167-6174.
[3] Baltieri R C. Study of the Influence of Plasticizers on the Thermal and Mechanical Properties of Poll(3-hydroxybutyrate) Compounds[J]. Macromolecular Symposia，2003，197（1）：33-34.
[4] 石万聪，石志博，蒋平平. 增塑剂及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2002：1-757.
[5] 韩生，高红. 我国橡胶油的发展现状及市场分析[J]. 石油商技，2009，27（1）：69-72.
[6] 刘东，王云霞，赵丽萍，等. 催化加氢-溶剂抽提联合工艺制备高C_A值环保型橡胶填充油[J]. 润滑油，2013，28（3）：37-42.
[7] 朱江涛. 国内环保橡胶油及环保充油丁苯橡胶的生产与应用现状[J]. 轮胎工业，2015，35（12）：711-719.
[8] 孙元碧，陈宏，胡浩. 环保芳烃油的研究现状及发展前景[J]. 橡胶

科技,2010,8(15):4-8.
[9] Hisao A, Takasaki, Masami. Process Oil, Process for Producing the Same and Rubber Composition[P]. USA:USP 6 605 692,200-08-30.
[10] Takashi K,Kazumitsu F,Yoshiyuki M,et al.Rubber Process Oil and Production Process Thereof[P].USA: USP 6 248 929 B1, 2001-06-09.
[11] Anagha A, Davia O M. Selective Re-extraction of Lubeextracts to Reduce Mutagenicity Index[P]. USA:USP 6 146 520,2000-11-14.
[12] Yajnanarayana H J, Krishna R K, Abraham R D.Process for Making Non-carcinogentic, High Aromatic Process Oil[P]. USA:USP 0 168 382 A1,2002-11-27.
[13] 杨文中,蔡烈奎,马莉莉,等. 环烷基减压馏分油生产橡胶油的工艺研究[J]. 石油炼制与化工,2013,44(8):51-53.
[14] 于恩强,杨文中,马景光,等. 国产环保橡胶油的开发及其在胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2015,35(7):420-423.
[15] 冯涛,于恩强,秦锴,等. 环保型橡胶油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.
[16] 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.
[17] 赵敏,吴秀兰. 环保油在国内绿色轮胎中的应用研究进展[J]. 轮胎工业,2015,35(8):451-454.
[18] 付玉娥,孙元碧,陈宏. 国产环保橡胶油在胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2010,57(4):230-234.
[19] 付玉娥,于恩强,商希红,等. 环保橡胶油的研究开发及工业化[J]. 润滑油,2011,26(5):8-11.
[20] 刘玉良,朱江涛. SBR1762与SBR1712的性能对比研究[J]. 中国橡胶,2010,26(13):38-42.
[21] 张新军,牟守勇,吴琴红,等. 石油系橡胶油对丁苯橡胶性能的影响(一)[J]. 橡胶科技,2012,10(4):14-20.
[22] 吕荣明,杨亮鸿,王建. 填充RAE之SBR1783性能评价[J]. 广州化工,2014,42(8):107-110.
[23] 刘妍,王鹏,胡玉华,等. 国内橡胶行业发展现状及橡胶油需要分析[J]. 润滑油,2016,31(1):8-17.
[24] 谢忠麟. 橡胶制品应对环保法规[J]. 轮胎工业,2016,63(9):567-573.

收稿日期:2017-03-03

Development of Environmentally Friendly Rubber Extending Oil

SONG Junhui[1], *YANG Wenzhong*[2], *HAN Longnian*[1], *YANG Lang*[1]
(1. CNOOC Research Institute of Refining and Chemical Engineering, Beijing 102209, China; 2. CNOOC Refining & Chemical Co., Ltd, Beijing 100029, China)

Abstract: The mechanism of rubber extending oil is introduced, and the development of environmentally friendly rubber oil products is summarized. The environmentally friendly rubber oils are generally divided into five categories: treated distillate aromatic extract (TDAE), naphthenic oil (NAP), mildly extract solvate (MES), residual aromatic extract (RAE) and blending oil. TDAE has better performance and is widely used. The compatibility of NAP with rubber is good when the sum of aromatic carbon (C_A) and naphthenic carbon (C_N) is no less than 55%, and its application prospect is good. The C_A value of MES is low, and its saturation and production cost are relatively high. RAE possesses good compatibility with styrene butadiene rubber (SBR) and its price is low. TDAE extended SBR1723, NAP extended SBR1762 and RAE extended SBR1783 can be used to replace DAE extended SBR1712.

Key words: environmentally friendly rubber extending oil; styrene-butadiene rubber; treated distillate aromatic extract oil; naphthenic oil; mildly extract solvate; residual aromatic extract

旭化成扩大其新加坡溶聚丁苯橡胶产能

中图分类号:TQ333.1 **文献标志码**:D

为了满足节油轮胎对溶聚丁苯橡胶(SSBR)不断增长的需求,日本旭化成公司(以下简称旭化成)将使其旭化成合成橡胶(新加坡)公司的SSBR年产能增大3万t,新增产能预计于2019年1月投产,届时旭化成在新加坡的SSBR总年产能将增至13万t。

旭化成是世界主要SSBR生产商之一。除了新加坡工厂之外,旭化成在日本川崎及大分建有SSBR工厂。川崎工厂的SSBR年产能为1.05万t(联产顺丁橡胶),大分工厂的SSBR年产能为3.5万t。

(朱永康)