

创新型橡胶化学品应对汽车工业发展
与欧盟 REACH 环保法规 (二)

蔺辉刚, 范汝良, 黄 英, 郝梦轩
(莱茵化学(青岛)有限公司, 山东 青岛 266043)

(续上期)

3 环保趋势、法规和法律

基于对环境保护和人身安全考虑, 最近欧盟和美国先后出现了关于橡胶工业特别是汽车工业的一些法规和法律。其中 RoHS (Registration of the use of certain hazardous substances in electronic equipment)规则就严格要求限制使用含有重金属物质, 法规要求含铅量不得超过 0.1%、汞 ($\leq 0.1\%$)、镉 ($\leq 0.1\%$) 和六价铬 (VI) ($\leq 0.1\%$), 并不得含有多溴联苯化合物 PBBs (Polybrominated Biphenyls) 和多溴联苯醚 PBDEs (Polybrominated Diphenylether)。更近期的欧盟指令 (European Guideline 2002/95/EC)、德国法律: 工作环境中含 N-亚硝胺浓度的限定规则 TRGS 552 (Technische Regel für Gefahrstoffe), 这些法规中所涉及的直接毒性或间接毒性化学品严禁使用与人体接触以及人体能够接触到的汽车橡胶配件。TRGS 552规则中列出了橡胶工业许多具有毒性、致癌性亚硝胺产生的促进剂, 基于此, 莱茵化学公司成功开发了超过 20 种不含任何亚硝胺化合物的有效促进剂、硫载体和硫化活性剂, 它们已成功应用于 EPDM、NR、SBR 和其它二烯烃橡胶。

自 2006 年 6 月 1 日, 欧盟法规 EU Directive 2000/53/EC 实施以来, 对于 ECO、CR 和 CSM 等含卤素橡胶, 含铅体系也已经不能用于 ECO 橡胶硫化和改善 CR 橡胶耐水性, 基于此因, 莱茵化学开发了适用于 ECO 橡胶硫化体系的一系列产品, 并具有使 ECO 硫化胶高性能化。同时也开发了用于 CR 橡胶的莱茵能 MTF 80 HPCA-70 硫化体系代替 ETU 体系, 具有较好的压缩永久变形。

近期开始实施的关于欧盟化学品预注册法规即 REACH 法规 (Registration Evaluation and Authorization of Chemicals) 在我国化学工业乃至橡胶轮胎工业将会掀起一次大的震动, 法规规定将会对具有潜在毒性的化学品进行评估, 如 CR 橡胶硫化剂 ETU (Ethylene Thiourea), 因此又促使我们寻找 ETU 类促进剂的替代品, 以满足 CR 橡胶硫化的需求。当然在这一方面, 莱茵化学已经有其成功的产品组合莱茵能 MTF 80 莱茵能 HPCA-70 能够取代 ETU 用于 CR 橡胶的硫化, 据报道具有降低压缩永久变形的功能。

对于具有致癌性邻苯二甲酸酯, 特别应用于 NBR 橡胶和软质塑料, 其限制用量列于表 5。

表 5 邻苯二甲酸酯限制

项目	黑色软质塑料 %	可检测范围 %	1999/815/EC 限制 %
Dibutyl Phthalate (DBP)	不得测出	0.003	0.1
Benzylbutyl Phthalate (BBP)	不得测出	0.003	0.1
Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	0.003	0.003	0.1
Diisononyl phthalate (DNP)	不得测出	0.003	0.1
Di-n-octyl phthalate (DOP)	不得测出	0.010	0.1
Diisodecyl Phthalate (DIDP)	0.032	0.032	0.1

表 6 PAHs致癌性物质

致癌性物质	检测方法 限制 %	黑色软质 塑料 %
Naphthalene 萘	0.1	不得测出
Acenaphthylene 亚基萘	0.1	不得测出
Acenaphthene 环烷烃	0.1	不得测出
Fluorene 芴	0.1	不得测出
Phenanthrene 菲	0.1	不得测出
Anthracene 蒽	0.1	不得测出
Fluoranthene 荧蒽	0.1	不得测出
Pyrene 芘, 嵌二萘	0.1	不得测出
Benzo (b) fluoranthene 苯并荧蒽	0.1	不得测出
Benzo (k) fluoranthene 苯并荧蒽	0.1	不得测出
Benzo (a) pyrene 苯并芘	0.1	不得测出
Indeno (1,2,3-cd) pyrene 茚并芘	0.1	不得测出
Dibenzo (a,h) anthracene 二苯并蒽	0.1	不得测出
Benzo (g,h) perylene 二萘嵌苯	0.1	不得测出
共 16 种 PAHs	0.1	不得测出

表 6 列出 16 种 PAHs (PCAs Polycyclic aromatic substances 聚环化芳烃) 致癌性物质, 它们存在于石油系橡胶软化剂中, 如芳烃油、环烷烃油和石蜡烃油。

为此, 不含 16 种 PAHs 新型橡胶软化油的开发和应用已势在必行, 其中 TDAE 和 MES 软化油便是成功的案例, 并已成功地在欧洲橡胶工业得以应用。另外莱茵化学还开发了不含 PCAs 的加工助剂, 如莱茵新 TT100 和莱茵新 260 等化学品, 在环保型软化油紧缺情况下, 用加工助剂调节橡

胶的加工性能。

4 创新产品满足环保规则需求及其在汽车工业和轮胎工业中的应用

为了满足对环境比较友好的新型硫化体系和加工稳定体系, 橡胶助剂研发公司从未间断其创新工作, 并研发和生产了满足欧盟环保法规的创新型橡胶化学品, 以满足不断发展的特种橡胶应用工业和高性能轮胎工业的需求。

4.1 无亚硝酸胺硫化体系

莱茵化学公司已经成功开发了超过 20 种不含亚硝酸胺促进剂、硫载体和硫化活性剂等, 这些橡胶化学品都属于二硫代磷酸盐 (或酯) 类。它们有“干液体”状态和聚合物预分散状态 (如图 8 所示)。二硫代磷酸盐 (或酯) 类促进剂替代传统副促进剂应用于二烯烃橡胶可大大改善耐热性, 并可改善 NR 橡胶的抗硫化返原特性和动态生热。它们本身无毒、无刺激和不含亚硝酸胺, 因此有助于改善工作环境。莱茵化学公司近期开发的新型二硫代磷酸锌如莱茵克 Rhenocure ZBOP S 或莱茵克 Rhenocure SDT S 特别适用于动态橡胶制品, 如 NR 减震橡胶制品和在轮胎工业中的应用, 其优异性能表现为它们可赋予硫化胶优化的弹性模量和滞后损失, 从而降低动态生热。

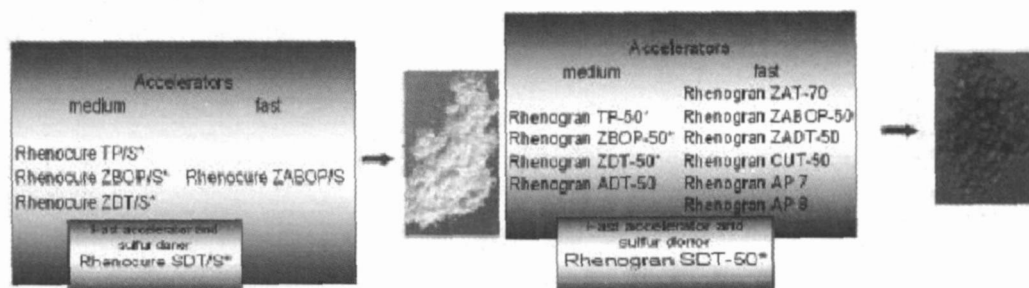


图 8 莱茵化学公司二硫代磷酸盐 (或酯) “干液体”和预分散母胶粒

二硫代磷酸盐 (或酯) 典型的应用领域如下:

1 轮胎胎面。配方组合: 硫黄、促进剂 CBS、莱茵克 TP S 应用于 NR、BR、SBR 或其共混物具有优异的耐热老化性能和良好的物理力学性能以及动态力学性能。

2 EPDM 密封条。配方组成: 硫黄、莱茵能 ZBEG-70、莱茵能 TBzTD-70、莱茵能 MBTS-70 或 MBT-80、莱茵能 ZAT-70 和莱茵能 ZBOP-70 其特

点是不含亚硝酸胺、硫化速度快、耐高温耐热、优秀的抗压缩永久变形, 特别适用于 EPDM 实心或发泡汽车密封条。

当然, 还有如下不含亚硝酸胺的传统硫黄硫化体系:

莱茵能 Rhenogran ZBEG-70 一种“安全亚硝酸胺”二硫代氨基甲酸盐快速促进剂;

莱茵能 Rhenogran MBTS-70、MBT-80、ZBM-T

70; 不含亚硝胺噻唑类促进剂;

莱茵能 Rhenogran TBzTD-70 一种“安全亚硝胺”秋兰姆硫载体耐热促进剂;

莱茵能 Rhenogran TIBT-50 一种“低亚硝胺”秋兰姆硫载体耐热促进剂;

莱茵能 Rhenogran CBS-80 TBBS-80 不含亚硝胺中等硫化速度次磺酰胺促进剂;

莱茵能 Rhenogran Genplex-80 不含亚硝胺超高速胺类促进剂, 尤其适用于海绵密封条;

莱茵能 Rhenogran CLD-80 一种不含亚硝胺低焦烧高性能耐热硫载体促进剂, 取代 DTM;

莱茵能 Rhenogran CUT-50, TP-50, ZBOP-70, ZADT-50, SDT-50 高速硫化型二硫代磷酸盐硫载体, 具有耐热和优异动态性能;

莱茵能 Rhenogran ZAT-70 超高速硫化型二硫代磷酸盐促进剂可取代 TDEC 或 ETU 用于 EPDM-发泡和实心密封条;

莱茵能 Rhenogran AP7 and AP8 具有协同效应无亚硝胺促进剂组合体系, 只需外加硫黄用于快速硫化 EPDM 密封条。

4.2 ECO 氯醇橡胶无铅硫化体系

莱茵化学开发了 ECO 橡胶的无铅环保硫化体系, 以莱茵能 Rhenogran Triazine-70 AEM 为主的硫化剂具有优异的综合性能和耐热老化性能。该新型体系不含任何铅和铅盐。在不使用毒性的 ETU 和防老剂 NDBC 的情况下, 仍具有很高的耐热稳定性, 新型硫化体系表现出较长的焦烧稳定性和混炼胶的 2~3 个星期的储存稳定性; 与含铅硫化体系相比, 压缩永久变形也有所改善, 耐油性和耐热性与含铅硫化体系相当。在欧洲, 该体系用于汽车和工业橡胶制品已长达 5 年。

ECO 胶管。配方组成: 莱茵能 Rhenogran Triazine TM-70 AEM 硫化剂、Hydrotalcid 吸酸剂 (如 DHT-4A 或 CK yowa Kasei)、莱茵能 Rhenogran TP-50 和莱茵能 Rhenogran Vulkalent E-80 或莱茵能 Vulkalent G 防焦剂, 该体系具有足够的加工安全性; 而且具有与 ETU 铅硫化体系相当的或超越的物理性能。

4.3 无锌加工助剂和低锌硫化剂

近期关于氧化锌和含锌有机化合物对环境造成潜在危害的研究报道已不鲜见。其中第一项研究成果就是关于它们会对水生有机体系造成低危

害, 但是减少含锌化合物在橡胶中的应用已经成为其众多用途中的研究目标。因此, 一系列新型硫化剂和加工助剂已经完全不含有任何锌化合物, 并能成功取代传统含锌化合物, 而且具有同等功效的性能, 甚至在某些性能方面具有超越性。

1 基于 SSBR, BR 的白炭黑轮胎胎面胶。莱茵化学新型加工助剂莱茵散 GE 1837 和 GE 1872 是两种不含锌加工助剂, 它们特别适用于填充高含量白炭黑的胶料, 可有效获得加工过程中降低门尼粘度, 可成功取代含锌类加工助剂并具有良好的动态力学性能。

2 基于 NR, BR, SBR 的炭黑胶料。最近的研发产品莱茵散 A flux 43 是一种专门用于 TBR 轮胎炭黑填充胶料的无锌加工助剂, 它可有效代替传统含锌加工助剂, 并可降低成本改善加工稳定性。

3 EPDM 实心 and 发泡密封条、NR 轮胎胶料。不含锌载体促进剂莱茵克 Rhenocure SDT S 是一种非常有效的硫载体硫化剂, 它具有非常快的硫化速度和优异的耐热老化性能, 并且不会形成亚硝胺而成功取代二硫代氨基甲酸锌或取代含亚硝胺的硫载体如 DTM。

4.4 致癌性 DOTG 用于 AEM 或 ACM 特种橡胶的代替品

欧盟近期确定 DOTG 为第一类致癌性物质, 已被列入黑色目录并禁止使用。为此, 莱茵化学开发了实验性新产品如莱茵能 Rhenogran XIA-50 或 Rhenogran GE 2009 可以完全取代 DOTG 应用于 Vanac AEM 橡胶, 不会对橡胶的任何性能带来损失。这两种新产品通常被用来与胺类促进剂 HMDc 并用, 并可通过调整用量达到耐热性能的需求。

基于 AEM 或 ACM 加工粘性问题的, 莱茵化学开发出加工助剂莱茵散 A flux 18 与莱茵能 Rhenogran ZDDP-50 并用即可改善加工粘性 (A flux 18 为内脱模剂), 又可改善加工安全性 (Rhenogran ZDDP-50 具有防止焦烧功能)。

AEM 胶管或密封件胶料。DOTG 被 2~4 phr 的莱茵能 Rhenogran GE 2009 取代, 可以获得相同的定伸模量、拉伸强度、伸长率、和压缩永久变形, 使用该硫化促进剂, 不会象 DOTG 那样, 也不会生成致癌性物质 α -Toluidyl Guanidine。

4.5 白炭黑胎面胶料中 DPG 的代替品

DPG 作为次磺酰胺类促进剂的典型副促进

剂可被应用于炭黑特别是白炭黑胶料, 尽管到目前为止没有任何安全法规限制使用该促进剂, 但是在欧盟新一轮的化学品评估 (如 REACH) 中, 有可能将胍类促进剂确定为有害化学品而限制其作为促进剂使用。莱茵化学最新研究表明, 创新型 DPG 作为一种快速的副促进剂也可以用二硫代磷酸盐类促进剂代替, 并具有与 DPG 相同的硫化速度, 较高的交联密度, 且可以改善耐热性能。

NR、SBR、BR 或其并用胶料。用莱茵克 Rhenocure ZBOP S、Rhenocure TP S 或 Rhenocure SDT S 代替 DPG, 通常情况下对高低温下的动态滞后损失 $\tan \delta$ 有正面影响, 同时会降低动态生热。

4.6 预分散芳纶短纤维改善补强延长寿命

通过在配方中使用芳纶短纤维浆粕会对胶带、胶管、轮胎部件和模压制品具有超补强功能, 但是这些浆粕短纤维很难在胶料中均匀分散, 需要做特殊预处理。

一种新型处理方法和新型预处理载体已由莱茵化学德国公司研究成功并生产出具有良好分散

效果的预分散浆粕型芳纶短纤维, 即莱茵能 Rhenogran AFP-40 系列产品。该系列产品在欧洲、美国、日本乃至中国已投入试用。产品具有最高的低应变模量, 因此可以用于高性能同步带、V 带, 当然也可以用于高压高强度胶管。对于纯芳纶纤维浆粕而言, 由于其自身很难在橡胶中分散, 因此需要用粘合载体预处理, 使其具有柔顺性和动态应用的耐久性。最大的挑战是如何获得在不同橡胶中的良好分散。莱茵能 Rhenogran AFP-40 /EPDM 或 Rhenogran[®] AFP-40 NR 可以分别在 EPDM 或 NR 橡胶快速分散并获得均匀分配, 因此可以增加强度和动态性能, 延长动态使用寿命, 在特种胶带工业已得到验证。

EPDM 传动带胶料。在 EPDM 同步带或 V 带胶料中, 通常用量 3 ~ 5phr 的莱茵能 Rhenogran AFP-50 /EPDM 可以获得高出 2 ~ 3 倍的 50% 定伸模量, 抗切割强度也会明显改善, 裂口增长明显减少, 并显示出优异的动力学性能, 主要原因是由于芳纶短纤维浆粕在胶料中具有良好的分散性。

环保型橡胶化学品见表 7。

表 7 环保型橡胶化学品一览表

环保指令内容	环保规则	有害物质分类及典型代表	主要用途	莱茵化学无害替代品
N-亚硝胺生成物	欧盟化学法规	二硫代氨基甲酸锌、碲 (TDEG、ZDMG、ZDBG、ZDEC)	促进剂	莱茵能 Rhenogran ZAT-70、TP-50、ZBOP-50、Geniplex-80、ZBEC-70
		TRGS 552 EU 秋兰姆 (TMTD、TMIM、TETD、TBTD)	硫载体	Rhenogran CLD-80、SDT-50
		吗啡啉 (DTDM、MBS)	硫载体	Rhenogran TBzTD-70、TIBT-50
		Nitrosophenols (DNP)	发泡剂	Rhenoskab OOSH-75
含铅化学品	EU Directive 2000/53/EC	Lead oxides (PbO、Pb ₃ O ₄)	ECO、FKM、CSM 硫化剂	Rhenogran Triazine TM-70
		Lead phthalate (C ₈ H ₄ O ₄ Pb)	ECO、FKM、CSM 硫化剂	Rhenogran Triazine TM-70
	EU Directive 2002/95/EC	Lead phosphate (H ₃ O ₃ PPb)	ECO、FKM、CSM 硫化剂	Rhenogran Triazine TM-70
含锌物质	暂无环保法规	氧化锌 (ZnO)	硫黄硫化活性剂	Active ZnO、Rhenogran GE1048
		二硫代氨基甲酸锌 (ZDMG、ZDBG、ZDEC)	促进剂	Rhenogran SDF-50
		二硫代磷酸锌 (ZDTP)	促进剂	Rhenogran SDF-50
		锌皂类	加工助剂	Aflux GE1837、Aflux 43、Aflux 16
		巯基咪唑锌盐 (ZMMBI)	防老剂	Rhenogran MMBI-70
		二丙烯酸锌盐 (ZDA、ZDMA)	过氧化物共交联剂	Rhenofit EDMA S、BDMA S
		巯基苯并咪唑锌盐 (ZMBT)	促进剂	Rhenogran MBT-80、MBTS-70
致癌物质	化学法规	乙烯基硫脲 (ETU)	CR、EPDM 超速促进剂	Rhenogran MTT-80
		Dithiotoluidyl Guanidine (DOTG)	AEM、AEMD、ACM 硫化剂	Rhenogran GE2009
潜在危害品		其它胍类 (DPG、OTBG)	NR、BR、SBR 副促进剂	Rhenocure ZBOP S、Rhenocure SDT S

从表 6 看,以辽河石化公司环烷基润滑油馏分油试制的 3 种环烷型橡胶填充油 PCA 含量都满足不大于 3 0% 的环保要求,且 C_A 值都为 13 0%,达到甚至超过了国外 MES 和环烷油的芳烃含量的水平。由此可以看出,以辽河环烷基润滑油馏分油可以研制出与国外芳烃油替代品理化性质相当的环保型橡胶填充油。

4 国内外芳烃油替代品应用展望

4.1 国外芳烃油替代品生产及需求情况

在欧洲, BLC / ISRP 研究机构在 1998 年的总结报告中指出,只有 MES 或 TDAE 满足芳香油替代品的所有要求。

从 MES 的生产工艺看, MES 的生产需要重馏分原料,而石蜡基油重馏分的产率较低,它会与润滑油产品中使用的重中性基础油争夺原料。另外,由于 MES 的生产需要在生产常规重中性基础油基础上增加资金投入,得到的蜡产品也不如石蜡或微晶蜡理想,因此它的代用成本较高。TDAE 的产率只有 30 % ~ 40 % (体积比),再加上增加的加工和资金投入, TDAE 的生产成本也比传统芳烃油高。由此可见, MES 和 TDAE 都已不具备原芳烃油价位较低的优势。而且其产量也受到原料来源及性质的限制。

在美国,石蜡基原油主要用于生产内燃机润滑油,此外,随着对 II 类、III 类超高粘度指数的基础油需求量的增加,使得传统抽提装置大部分被加氢处理装置代替,芳烃油的产量已经很少。另外美国拥有环烷基原油资源,因此 TDAE 和 MES 在美国的产量应很少。芳烃油替代品应以环烷油为主,但未见其研发报道。从需求量看,欧洲的报告指出轮胎用无毒橡胶油的市场年需求量为 20 万 ~ 25 万 t,美国市场需求量与其基本相同。全球轮胎操作油市场年需求量可达到 75 万 t。从 NPRA 公布的关于美国环烷基润滑油装置生产能力的数据看,每年生产 20 万 t 处理重环烷油是不大可能的。因此国外无毒橡胶油的需求应存在缺口。

4.2 国内芳烃油替代品研发展望

随着国际知名轮胎企业在国内投资的增大,国内大型企业子午线轮胎出口量的增加以及发展环境友好的绿色环保产品的趋势,代替芳烃油作为填充剂应用于充油胶和轮胎生产的环保橡胶油

必将引起极大的关注,其需求量也相当可观。

目前以石蜡基原油为原料的润滑油生产企业尚无 MES 及 TDAE 的研制报道,橡胶油的生产企业主要以环烷基原油为原料,而且环烷油的生产具有一定的资源优势和技术优势,因此,环烷油作为芳烃油替代品的可能性最大。另外,与 TDAE 和 MES 相比,环烷油的生产不需要大的工艺变动和调整,因此,在生产成本和推广应用上也具有一定的优势。国内环烷油生产企业,尤其是像辽河石化公司这样拥有高芳烃含量环烷基资源的企业应加紧与下游用户的合作,开发满足国内充油胶和轮胎生产需要的芳烃油替代品。

5 结语

1. 欧盟环保法令的出台使得芳烃油替代品的研发工作势在必行。

2. 国外芳烃油替代品存在生产成本低,供应、产量不足的问题。

3. 国内芳烃油替代品的开发尚是空白,但具有以环烷基原油开发芳烃油替代品的资源优势和技术优势,应加紧相关研发工作。

(上接第 4 页)

5 莱茵化学技术解决方案

1 二硫代磷酸锌盐 NR 汽车减震件,改善抗硫化返原,降低成品动态生热,提高使用寿命;

2 环保型 EPDM 汽车密封条硫化体系快速硫化、无彩虹表面、降低废品,提高耐热性能;

3 白炭黑轮胎胶料加工助剂及耐热抗硫化返原硫化体系,降低动态生热,改善动态力学性能;

4 AEM 或 ACM 橡胶加工稳定性和防粘组合体系,稳定储存门尼粘度,改善脱模;

5 CR、CSM、CPE 非 ETU、非过氧化物硫化体系,无毒,改善抗撕裂强度;

6 EPDM、CR 动力传动胶带增强用预分散芳纶短纤维,改善动态性能,延长使用寿命;

7 ECO 胶料无铅环保硫化组合体系,优良物理力学性能且不伤害耐热性;

8 二烯烃橡胶用无锌加工助剂莱茵散 43 可改善炭黑分散;而无致癌性 PAHs 加工助剂莱茵新 TT 100 或莱茵新 260 可部分代替芳烃油改善加工性能。

(完)