

产品介绍

克拉玛依石化公司环保型橡胶填充油

辛秀婷,熊春珠,周 勇,李春娣

(中国石油克拉玛依石化公司炼油化工研究院,新疆 克拉玛依 834000)

摘要:简述欧盟环保法规对橡胶制品尤其是轮胎中多环芳烃含量的限制和要求。对不同类型橡胶填充油中的多环芳烃含量进行了比较。介绍克拉玛依石化公司生产的3类典型环保型橡胶填充油的主要特点和环保优势。对环境友好、具有特定结构的环烷油可以替代芳烃油用作环保轮胎用填充油。

关键词: 环保; 橡胶填充油; 环烷油; 多环芳烃; 增塑剂

很多橡胶制品因与人们的日常生活密切相关,会直接或间接地与人体接触,因此,要求橡胶制品对人体健康和环境无害。随着环保方面的压力越来越大,作为橡胶制品重要原材料之一的橡胶油(也称为橡胶填充油、软化剂、增塑剂)的安全性也倍受关注。橡胶填充油的研发工作面临新课题,即开发降低环境污染和保证人体健康安全环保型橡胶填充油。橡胶填充油大多数是通过石油加工得到的产品,天然石油和精炼程度较低的石油产品中含有许多危害人体健康的物质。医学研究证明石油产品中的多环芳烃(PAHs)有致癌、致畸、致突变性,可参与生物及人类机体的代谢,具有很强的毒性,对生态环境和人体健康构成严重威胁,属致癌物质,因此要严格控制其含量。

PAHs主要是指由2个或2个以上苯环(或具有和苯环相同结构的5元环)以稠环形式相连的有机化合物。橡胶填充油的环保性主要是指其潜在的致癌危险性,在理化性质上通常用所含PAHs的百分含量来表征,PAHs的百分含量越低,环保性越好。

1 PAHs的限制规定

研究显示橡胶填充油是橡胶制品中PAHs的主要来源之一。限制橡胶填充油中的PAHs成为橡胶行业和石油加工行业共同关注的问题。许多国家都颁布了环保法规,其中以欧盟(EU)的

最为严格。2003年欧盟推出一种新的化学品控制体系——“化学品注册、评估、许可和限制”(简称REACH法规),REACH法规不是一个孤立的法规,它与目前欧盟已经推出并将不断增加的许多限制指令(ROHS、EUP等)共同构成了一个完整的化学品生产和使用的安全风险监管体系。

根据欧盟“有关危险物质的分类、包装和标记的指令”(EU 67/548/EEC)规定,石油产品中PAHs含量应不大于3%,否则被认为有致癌性,要求加贴“此物有致癌可能”的标记,并且以该油为原料生产的任何一个环节的产品都要求加贴此标记。界定致癌潜在危险性的检测采用IP 346方法,即通过抽提的方法将油品中溶解在二甲亚砜(DMSO)中的物质含量作为PAHs含量的测定结果。目前在橡胶及橡胶制品领域,要求橡胶填充油供应商不仅要提供油品的PAHs含量的检测数据,即DMSO抽提物含量,还要根据橡胶填充油的具体应用领域提供某些特定的PAHs的检测数据,而且必须是由欧盟认可的第三方检测机构出具检测报告。

欧盟严格限制的PAHs共有16种(见表1)。这些芳烃已被确定为致癌物,可导致多种癌变,如皮肤癌、喉癌、肺癌、胃癌、肠癌、膀胱癌、淋巴瘤、癌肉瘤和鳞状细胞癌等。

欧盟2005/69/EC指令规定直接投放市场的添加油或用于制造轮胎的填充油应符合以下技术

参数: 苯并芘(BaP)含量应低于 $1\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 同时 8 种 PAHs[BaP 苯并(a)芘、BeP 苯并(e)芘、BaA 苯并(a)蒽、CHR 屈、BbFA 苯并(b)荧蒽、BjFA 苯并(j)荧蒽、BkFA 苯并(k)荧蒽、DBahA 二苯并(a,h)蒽] 总含量应低于 $10\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 1 16 种常见 PAHs

序号	英文名称	缩写	环数	汉语名称
1	Naphthalene	NaP	2	萘
2	Acenaphthylene	ACY	3	芴烯
3	Acenaphthene	ACE	3	芴
4	Fluorene	FLE	3	芴
5	Phenanthrene	PHE	3	菲
6	Anthracene	ANT	3	蒽
7	Fluoranthene	FLU	4	荧蒽
8	Pyrene	PYR	4	芘
9	Benzo(a)anthracene	BaA	4	苯并(a)蒽
10	Chrysene	CHR	4	屈
11	Benzo(b)fluoranthene	BbFA	5	苯并(b)荧蒽
12	Benzo(k)fluoranthene	BkFA	5	苯并(k)荧蒽
13	Benzo(a)pyrene	BaP	5	苯并(a)芘
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IP	6	茚芘(1,2,3-cd)芘
15	Dibenzo(a,h)anthracene	DBahA	6	二苯并(a,n)蒽
16	Benzo(g,h,i)perylene	BPer	5	苯并(g,h,i)芘

2005 年 8 月柏林会议专家建议对 PAHs 的限制指标为: 接触皮肤时间短于 30 s, 苯并(a)芘含量应小于 $20\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 16 种 PAHs 总含量应小于 $200\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 接触皮肤时间长于 30 s, 苯并(a)芘含量应小于 $1\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 16 种 PAHs 总含量应小于 $10\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

需要强调的是, 只有通过经济合作发展组织国家认可的 GLP(Good Laboratory Practice)实验室的检测报告才能获得欧盟的认可。现在国内没有一家检测中心获得欧盟的认可。只有通过 GLP 认证的检测中心, 其出具的检测报告和数据, 才能被欧盟化学品委员会采信。瑞士通用公证行(SGS)和德国 TV NORD 集团在我国设有检测机构, 其检测报告在欧盟是认可的。

2 橡胶填充油中的 PAHs

橡胶填充油按其分子的烃类结构与组成不同可分为石蜡基、环烷基和芳香基橡胶填充油。石蜡油的分子结构以直链烃为主, 环烷油以环形饱和烃结构为主, 芳烃油以苯环不饱和烃结构为主。

不同烃结构的橡胶填充油, 其物理化学性质有较大的差异, 与橡胶之间的物理亲和性能也就不同, 这种亲和能力是基于相似相容的原理。

从原料油来源看, 石蜡油和环烷油分别是采用相应的石蜡基原油和环烷基原油经过适当的精制工艺专门生产的精制油, 而芳烃油则是这些原油在传统的溶剂精制过程中的副产品高芳烃抽出油。三者相比, 石蜡油和环烷油的 PAHs 含量低, 芳烃油中 PAHs 的含量则很高, 颜色深、污染性大, 必须经过精制脱除 PAHs 才能用于有环保要求的橡胶制品, 而且只能用于深色橡胶制品。从加工工艺看, 与采用精炼程度高的工艺(如高压加氢)相比, 采用精炼程度低的工艺(如传统精制、缓和加氢)生产的石蜡油和环烷油的 PAHs 含量高, 而用相同工艺生产的石蜡油的 PAHs 含量比环烷油低, 且工艺条件相对缓和, 但要生产符合环保法规要求的橡胶填充油, 仍需要认真地优化工艺。

芳烃油主要用作制造轮胎的丁苯橡胶填充油, 环保法规的出台首先直接针对轮胎行业。丁苯橡胶用油只有两个选择, 一是使用符合环保法规的高芳烃油即环保型芳烃油, 二是寻找芳烃油的合适替代物。随着炼油加氢工艺的普遍使用, 部分溶剂精制工艺已被替代, 使得芳烃油的产量大幅降低, 难以满足需求, 因此, 业内更多寄希望于寻找合适的替代产品。环烷油有类似芳烃碳的环烷结构, 具有较强的极性, 与丁苯橡胶有良好的相容性; 其 PAHs 含量相对较低, 并且可通过选择严格的精制工艺除去含有的 PAHs, 以达到欧盟环保指标要求, 因此, 目前许多企业都在尝试使用对环境友好的环烷油作为轮胎用橡胶填充油。

3 克拉玛依环保型橡胶填充油

克拉玛依石化公司是国内最大的环烷基润滑油生产基地, 依托新疆油田特有的环烷基原油资源优势, 克拉玛依石化公司开发生产出多种环烷基特色产品, 橡胶填充油是一大主导产品, 年产量达 20 万 t。2000 年以后, 克拉玛依石化公司采用深度加氢工艺集成技术, 最大程度地将油品中的 PAHs 转化为环烷烃和单环芳烃, 同时保留了有利于橡胶相容性和稳定性的优良组分, 生产出多

个符合欧盟环保要求的环保型橡胶填充油系列,并得到了广泛应用。以下介绍环烷基橡胶填充油、链型橡胶填充油和轮胎专用环烷油 3 个系列的代表性环保型产品。

3.1 KN 系列环烷基橡胶填充油

KN 系列环烷基橡胶填充油主要用于以 SBS 为主体原料的高档鞋料和粘合剂的生产,也广泛用于天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)和乙丙橡胶等白色或彩色橡胶制品的加工,是生产高级日用品、卫生用品用橡胶的理想橡胶填充油。KN 系列环烷基橡胶填充油代表产品的理化性质见表 2。

表 2 KN 系列环烷基橡胶填充油的理化性质

项 目	KN4006	KN4010	试验方法
外观	清亮透明	清亮透明	目测
密度(20 ℃)/(kg · m ⁻³)	892.4	900.7	SH/ T 0604
赛波特颜色/ 色号	+ 30	+ 30	GB/ T 3555
运动粘度(100 ℃)/(mm ² · s ⁻¹)	6.11	10.51	ASTM D445
闪点(克利夫兰法)/ ℃	195	213	ASTM D92
倾点/ ℃	- 29	- 20	ASTM D97
苯胺点/ ℃	98.1	> 100	ASTM D611
260 nm 紫外吸收	0.08	0.09	SH/ T 0415
PAHs 含量/ %	0.38	0.43	IP 346
碳型分析/ %	ASTM D2140		
C _A	0	0	
C _N	50.3	48.6	
C _P	49.7	51.4	

KN 系列环烷基橡胶填充油的性能特点如下。(1)优异的外观。产品为水白色,清亮透明,无荧光,无异味。(2)与橡胶相容性优异。很高的环烷烃含量使它与橡胶有很好的相容性,能够大量填充。(3)PAHs 含量极低。二甲亚砞抽提物含量远小于 3%,无需进行致癌倾向标识,对人体健康和环境友好。(4)优异的低温使用性能。倾点低,在冬季也能方便地进行贮运和操作,填充到橡胶中能够很好地提高充油胶的物理性能和耐寒性能。(5)优良的光、热稳定性。芳烃含量极低,抗氧化性和抗褪色性能好。(6)良好的稳定性。填充适量橡胶油的橡胶制品经过长时间的使用不会出现渗油现象。

3.2 KP 系列链型橡胶填充油

KP 系列链型橡胶填充油广泛用于 NR、乙丙

橡胶、丁基橡胶(IIR)和一些热塑性弹性体的加工,特别适用于对颜色和光、热稳定性要求严格的橡胶制品。KP 系列链型橡胶填充油代表产品的理化性质见表 3。

表 3 KP 系列链型橡胶填充油的理化性质

项 目	KP6030	KP6035	试验方法
外观	清亮透明	清亮透明	目测
密度(20 ℃)/(kg · m ⁻³)	886.2	890.5	SH/ T 0604
赛波特颜色/ 色号	+ 25	+ 23	GB/ T 3555
运动粘度(100 ℃)/(mm ² · s ⁻¹)	30.35	35.08	ASTM D445
闪点(克利夫兰法)/ ℃	294	301	ASTM D92
倾点/ ℃	- 18	- 15	ASTM D97
苯胺点/ ℃	132.0	133.2	ASTM D611
硫含量/(μg · g ⁻¹)	< 5.0	< 5.0	ASTM D5453
氮含量/(μg · g ⁻¹)	< 5.0	< 5.0	ASTM D4629
260 nm 紫外吸收	0.08	0.08	SH/ T 0415
PAHs 含量/ %	0.42	0.45	IP 346
碳型分析/ %	ASTM D2140		
C _A	0	0	
C _N	28.0	26.6	
C _P	72.0	73.4	

KP 系列链型橡胶填充油的性能特点如下。

(1)优异的外观。产品为水白色,清亮透明,无荧光,无异味。(2)高饱和烃含量。与饱和型橡胶的相容性好,保证了与橡胶良好的相容性和稳定性,可减少喷霜,避免污染和颜色迁移等。(3)优良的光、热稳定性。饱和烃含量高,分子结构稳定,提高了橡胶制品在日光下的颜色稳定性、亮度和颜色匹配性。(4)优异的低温使用性能。粘度适宜,倾点低,填充到橡胶中能够很好地提高充油胶的物理性能和耐寒性能,在寒冷的冬季也能方便地进行贮运和操作。(5)与同粘度产品相比,硫、氮、氧等极性杂环化合物含量极低,可降低充油胶的极性,有效避免这些物质引起的制品褪色、老化和日光下龟裂老化。(6)PAHs 含量低。二甲亚砞抽提物含量远小于 3%,无需致癌标识,对人体健康和环境友好。

3.3 轮胎专用环烷油

轮胎专用环烷油适用 NR, SBR, BR, IIR, 用于制备轮胎胎面胶、内胎、运输带、传动带、密封圈、胶管、胶带、胶鞋和胶辊等。轮胎专用环烷油代表产品的理化性质见表 4。

表 4 轮胎专用环烷油的理化性质

项 目	KN9500D	KN9500H	试验方法
外观	褐色不透明 粘稠液体	黄色半透明 粘稠液体	目测
粘度(100 ℃)/(mm ² · s ⁻¹)	19.1	21.6	ASTM D445
密度(20 ℃)/(kg · m ⁻³)	921.6	922.0	SH/ T 0604
苯胺点/℃	96.6	97.8	ASTM D611
闪点(克利夫兰法)/℃	237.5	245.3	ASTM D92
PAHs 含量/%	1.17	1.94	IP 346
16 种 PAHs 总含量/ (μg · g ⁻¹)	< 10	< 10	EPA 8270D
苯并(a)芘含量/(μg · g ⁻¹)	< 1	< 1	
硫含量/(μg · g ⁻¹)	830	105	ASTM D5453
碳型分布/%			ASTM D2140
C _A	7.6	8.2	
C _N	40.5	38.3	
C _P	51.9	53.5	

轮胎专用环烷油的性能特点如下。(1)以环烷基原油的重质馏分油为原料,应用独特的橡胶填充油加工工艺,调整了原有环烷烃的结构,并脱除了对人体有毒有害的 PAHs,不仅符合欧盟规定的 PAHs 含量不大于 3% 的限定要求,也符合

欧盟 REACH 法规对橡胶制品中 16 种 PAHs 含量的限定要求,是安全环保的轮胎橡胶填充油。(2)保留了适度精制的环烷烃和结构更为稳定的芳烃,碳型分析中 C_A 和 C_N 的总和大于 45%,与橡胶大分子的相容性良好,可改善胶料的塑性和加工性能。(3)粘度高,混炼和硫化工序中的烟雾污染和挥发损失降低,保证了操作人员的健康和生产安全。

4 结语

欧盟环保法规的出台使得含有 PAHs 的橡胶填充油的使用受到限制,对人体健康和环境友好的环保型橡胶填充油成为橡胶填充油和橡胶制品生产商共同关注的焦点。

克拉玛依石化公司顺应环保要求,生产出多个系列符合欧盟环保法规的橡胶填充油产品,其中具有特定结构的环烷油可以替代芳烃油作为环保轮胎用橡胶填充油。

Evans 轮胎服务中心开新店

总部位于美国加州 Escondido 地区的 Evans 轮胎服务中心于 2009 年 7 月下旬新开一家零售商店,这家店总面积近 1 400 m²。Evans 轮胎服务中心旗下的批发店数量达到 18 家,经销的轮胎品牌有米其林、BF 百路驰、凯里、Star、Falken、邓禄普、倍耐力和固特异。

博文

量也从 6 396 万条下调到 5 812 万条,降幅由 3% 增至 11%;2009 年汽车产量预期从 2008 年年底公布的 1 072 万辆大幅下调为 754.5 万辆,降幅从 9% 增至 35%。

安琪

1~5 月天然橡胶主产国
产量下降

据天然橡胶生产国协会介绍,2009 年 1~5 月世界天然橡胶产量持续下降。泰国天然橡胶产量比去年同期下降 21.6%,印度尼西亚下降 6.5%,马来西亚下降 27.6%,越南下降 21.7%,印度下降 8.7%。

陈维芳

日本汽车轮胎协会
大幅下调 2009 年产量预期

日前,日本汽车轮胎协会下调了对 2009 年日本汽车轮胎等的产量预期,由 2008 年年底公布的 1.219 2 亿条(比 2007 年下降 6%)下调到 1.002 9 亿条,较 2007 年锐减 22%。由于全球经济不景气,汽车厂商大幅减产,日本汽车行业 2009 年上半年的业绩也比 2007 年大幅回落。

用于新车的轮胎产量从预期的 5 056 万条下调到 3 622 万条,降幅从 9% 增至 34%;市场零售

▲日本住友橡胶工业有限公司日前在德国 Offenbach 地区建立了一家轮胎销售公司——Falken 轮胎欧洲公司(Falken Tyre Europe GmbH),以扩大公司 Falken 和 Ohtsu 品牌替换轮胎在欧洲的销量。

罗永浩