

不同促进剂气味分析及低气味替代方案研究

李云峰,李卉,赵红霞,马德龙

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:测试4种促进剂TBSI, TBBS, CBS, CBBS的气味,并研究促进剂CBBS不同用量或与硫黄不同配比在橡胶中的应用效果,探索促进剂TBSI, CBBS替代促进剂CBS, TBBS的低气味解决方案。结果表明,促进剂TBSI可改善胶料在加工过程中的气味,但在硫化胶及成品中对气味的改善有限,而促进剂CBBS可同时改善加工过程和轮胎成品的气味。

关键词:促进剂;气味;替代方案

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:B

文章编号:1006-8171(2019)05-0308-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.05.0308

轮胎行业中气味产生原因有原材料本身固有气味及轮胎生产过程中低分子挥发性气味和化学反应副产物的气味。汽车散发出来的挥发性有机物(VOC)在车中达到一定浓度时,短时间内人们会感到头痛、恶心等,严重时会出现抽搐,并会伤及肝脏、肾脏、大脑和神经系统。汽车气味对人的身体健康有很大影响,随着汽车公司特别是乘用车生产厂家对气味的重视程度的提高,轮胎产品在减少气味方面的改善成为一种趋势。全球特别是欧美地区对工人保护以及无毒环保方面法律法规的实施,促使轮胎及上游原材料行业进行无毒无味绿色新产品的更新替代^[1-2]。改善轮胎气味可以从更换原材料方面着手,本工作对促进剂TBSI, TBBS, CBS, CBBS的气味进行研究,并用低气味产品替代有害物质,寻求低气味解决方案。

1 原材料气味测试

1.1 测试方法

各取10 g促进剂TBSI, TBBS, CBS, CBBS分别放入气味瓶中,进行高温处理后测试评级。

本测试参照标准PV3900—2000《汽车内部的部件 气味检测》。

1.2 测试条件

(1) 常温:实验室温度(22 ℃)×2 h。

作者简介:李云峰(1986—),男,山东聊城人,国家橡胶助剂工程技术研究中心工程师,学士,主要从事高分子材料加工与橡胶助剂应用研究工作。

E-mail:lixinli124@126.com

(2) 高温:在恒温箱内80 ℃下加热2 h后降温至65 ℃。

1.3 气味等级划分及评定

原材料气味等级划分及评定(参照SVW零部件VOC限值要求—2015)如表1所示。

在80 ℃×2 h加热后温度冷却至65 ℃时开始嗅辨,评分中有半级,如促进剂TBBS为5.5,较促进剂CBS(5.0)略严重。加热后,促进剂TBBS, CBS的气味均不可忍受,但感觉前者更甚,这应该与叔丁胺的气味比环己胺更重有关。

1.4 气味分析

不同产品的相对分子质量和熔点如表2所示。从表2可分析得出,相对分子质量越大,与氨基相连的基团越大,熔点越高,分解越困难,分解速度越慢,气味越小。

由于促进剂TBSI, CBBS比促进剂CBS, TBBS相对分子质量大、熔点高,具有更高的热稳定性,因此前两者的气味相对较低。

不同促进剂试样热重分析结果对比如表3所示。从表3可以发现,在130 ℃条件下,试样质量损失率差别很大,这主要是由促进剂TBBS的叔丁胺及促进剂CBS的环己胺挥发所致。

2 促进剂TBSI, CBBS替代促进剂CBS, TBBS的应用研究

2.1 实验

2.1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCR5[#], 云南农垦集团有限责

表1 原材料气味等级划分及评定

| 等级 | 评定标准 | 促进剂试验产品及评分(括号内为评分) | |
|----|------------|---------------------|---------------------|
| | | 常温 | 高温 |
| 1 | 无气味 | | |
| 2 | 有气味,但不刺鼻 | CBBS(2.0),TBSI(2.0) | |
| 3 | 有明显气味,但不刺鼻 | | CBBS(2.5),TBSI(2.5) |
| 4 | 刺鼻 | | |
| 5 | 非常刺鼻 | CBS(5.0),TBBS(5.5) | |
| 6 | 不可忍受 | | CBS(5.5),TBBS(6.0) |

表2 不同促进剂的相对分子质量和熔点

| 项目 | TBSI | CBBS | CBS | TBBS |
|--------|------|------|-----|------|
| 相对分子质量 | 404 | 430 | 264 | 238 |
| 熔点/℃ | >130 | >120 | 98 | 107 |

表3 不同促进剂的质量损失率 %

| 条件 | TBSI | CBBS | CBS | TBBS |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| 30℃×20 min | 0.043 13 | 0.430 10 | 0.023 10 | 0.022 10 |
| 30~80℃ | 0.015 29 | 0.141 60 | 0.008 70 | 0.007 40 |
| 80℃×30 min | 0.101 50 | 0.109 90 | 0.034 20 | 0.015 70 |
| 80~130℃ | 0.164 30 | 0.151 60 | 0.250 30 | 0.310 90 |
| 130℃×20 min | 0.549 50 | 1.078 50 | 1.577 00 | 2.459 10 |

任公司产品;炭黑N220,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;促进剂TBSI,CBBS,CBS,TBBS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

2.1.2 试验配方

试验配方如表4所示。

表4 试验配方 份

| 组分 | 配方编号 | | | | | | |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| 促进剂TBSI | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 促进剂CBBS | 0 | 1 | 0 | 0 | 1.3 | 1.5 | 1 |
| 促进剂CBS | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 促进剂TBBS | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 硫黄(S-80) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2.5 |

注:配方其他组分和用量为NR 100,炭黑N220 55,氧化锌(ZnO-80) 5,硬脂酸 2,防老剂6PPD 1,防老剂RD 1。

2.1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;XSM-1/10-120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-MV2000型无转子硫化仪和GT-7017-M型老化试验箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Instron3365型电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品。

2.1.4 混炼工艺

一段混炼在密炼机中进行,将NR和炭黑、氧化锌、硬脂酸等共混,275 s后排胶,排胶温度为(150±5)℃。

二段混炼在开炼机上进行,4 mm辊距包辊1 min,加入硫黄、促进剂,然后左右割刀各3次,1 mm辊距打4个包,4 mm辊距打4个卷下片。

2.1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试,条件为151℃×30 min;拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》测试,II型试样。

2.2 结果与讨论

2.2.1 橡胶气味

根据前述原材料气味测定方法,测试等用量促进剂TBSI,CBBS,CBS,TBBS胶料(编号为1[#]—4[#])的气味并进行评分,结果如表5所示。

表5 胶料气味评分(80℃×2 h)

| 胶料编号 | 混炼胶 | 硫化胶 |
|----------------|-----|-----|
| 1 [#] | 2.5 | 4.0 |
| 2 [#] | 2.5 | 2.5 |
| 3 [#] | 3.0 | 3.0 |
| 4 [#] | 3.5 | 4.5 |

由表5可见:促进剂CBBS,TBSI在混炼胶中的气味都低于促进剂TBBS,CBS;但是在硫化胶中促进剂TBSI并没有表现出明显的低气味优势,而促进剂CBBS和CBS的气味则相对较低。分析认为,硫化胶中的促进剂已经参与交联反应,产生胺类副产物的残留,促进剂TBSI,TBBS反应后有叔丁胺残留,促进剂CBBS,CBS反应后有环己胺残留,环己胺的饱和蒸汽压比叔丁胺明显要低,因此相应产品硫化胶的气味也会降低。

液体中能量较高的分子有脱离液面进入气

相的倾向(即逃逸倾向),这是产生气态分子的原因。蒸汽压正是用来衡量这一倾向程度的物理量。蒸汽压越大,气体逃逸挥发力越强,越容易产生气味。

测试环己胺和叔丁胺的蒸汽压分别为1.2和39.3 kPa。

由气味分析可见,促进剂TBSI可以改善胶料在加工过程如称量、混炼、压延、挤出、成型中的气味,但是在硫化及成品中对气味的改善有限。促进剂CBBS可起到改善加工过程和轮胎成品气味的作用。

2.2.2 硫化特性

不同促进剂胶料的硫化特性如表6所示。促进剂TBSI,CBBS等量替代促进剂CBS,TBBS在NR硫黄硫化体系配方中使用,硫化特性有较大差异,促进剂TBSI,CBBS胶料的焦烧时间较促进剂CBS胶料长,硫化速度较慢。调整硫化体系用量,并进行应用测试发现:随着促进剂CBBS用量的增大,胶料的交联密度提高,工艺正硫化时间略微延长;而促进剂CBBS用量不变、增大硫黄用量,胶料的交联密度提高,工艺正硫化时间略微延长。

与促进剂CBS,TBBS胶料相比,等用量促进剂TBSI,CBBS及增大促进剂CBBS或硫黄用量,初始焦烧时间 t_5 和 t_{35} 均有所延长;但促进剂CBBS胶

料的焦烧时间随着其本身或硫黄用量增大均有所缩短。

2.2.3 物理性能

不同胶料的物理性能如表7所示。从表7可以看出:促进剂TBSI,CBBS等量替代促进剂CBS,TBBS时,胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率等均有所降低;增大促进剂CBBS用量,胶料的定伸应力和拉伸强度稍微增大,拉断伸长率则稍微减小;增大硫黄用量,胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均增大。这应该与硫化体系中促进剂与硫黄的相对使用比例变化导致内部交联键类型改变有关。

3 结论

(1)使用低气味原材料如促进剂TBSI,CBBS等替代高气味的促进剂TBBS,CBS等,可以改善轮胎气味。

(2)促进剂TBSI可以改善胶料在加工过程中的气味,但是在硫化胶及成品中对气味的改善有限,而促进剂CBBS可起到改善加工过程和轮胎成品气味的作用。

(3)除了使用低气味的原材料外,还要选择反应后产生低气味副产物的产品。下一步将进行促进剂CBBS替代方案的研究和验证。

表6 不同促进剂胶料的硫化特性

| 项 目 | 配方编号 | | | | | | |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| 硫化仪数据(151℃) | | | | | | | |
| $F_L/(dN \cdot m)$ | 1.05 | 0.98 | 0.98 | 1.01 | 1.01 | 1.05 | 1.02 |
| $F_{max}/(dN \cdot m)$ | 15.14 | 13.99 | 15.15 | 15.94 | 16.20 | 17.25 | 16.55 |
| $F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$ | 14.09 | 13.01 | 14.17 | 14.93 | 15.19 | 16.20 | 15.53 |
| t_{10}/min | 3.88 | 3.62 | 3.45 | 3.77 | 3.89 | 4.08 | 3.82 |
| t_{90}/min | 12.44 | 11.23 | 8.35 | 9.22 | 11.78 | 12.16 | 11.71 |
| 焦烧时间(140℃)/min | | | | | | | |
| t_5 | 27.29 | 25.57 | 19.16 | 20.98 | 24.84 | 22.88 | 24.08 |
| t_{35} | 35.97 | 32.57 | 22.14 | 25.27 | 32.28 | 30.17 | 31.02 |

表7 不同胶料的物理性能

| 项 目 | 配方编号 | | | | | | |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| 100%定伸应力/MPa | 3.7 | 3.7 | 3.8 | 3.8 | 4.1 | 4.3 | 4.0 |
| 300%定伸应力/MPa | 18.8 | 17.9 | 18.9 | 19.8 | 20.6 | 20.9 | 18.8 |
| 拉伸强度/MPa | 26.1 | 24.9 | 27.2 | 26.6 | 25.9 | 26.3 | 26.9 |
| 拉断伸长率/% | 411 | 411 | 446 | 404 | 393 | 391 | 425 |

注:硫化条件为151℃×(t_{90} +3 min)。

参考文献:

[1] 李雯,张新建,云霄,等. 3种环保油的特性及其在半钢子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2017,37(9):544-550.

[2] 孙举涛,姚彬彬,王丽丽,等. 多功能橡胶助剂TPM的制备及其在溶聚丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2017,64(4):228-231.

收稿日期:2018-11-30

北橡院主办三刊被评为石化联合会 第三届质量评测一类期刊

2019年3月25日,中国石油和化学工业联合会(简称联合会)主管期刊第三届质量评测总结会在京举行,北京橡胶工业研究设计院(简称北橡院)主办的《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均被评为一类期刊。

会议由联合会副会长兼秘书长赵俊贵主持,联合会党委书记、会长李寿生出席会议并分析了主管期刊存在的问题、提出了相应要求,联合会新闻办主任薛学通传达了中宣部和传媒监管局有关会议精神,中国化工情报信息协会会长揭玉斌对评测活动进行了详细总结。

李寿生表示,期刊是行业发展的窗口、行业水平的展示和信息引导的平台。近几年,在联合会、中国化工情报信息协会和各主办单位的支持、指导下,各期刊坚持正确的舆论导向,严格执行期刊出版管理规定,在办刊质量和扩大行业影响方面有了很大的提高。他强调,面对新形势、新目标,联合会主管期刊要努力做好以下5个方面的工作:一是要把握好政治方向,二是要紧跟中心任务,三是要办出专业特色,四是要增强品牌优势,五是要力争一流期刊。

揭玉斌指出,期刊质量评测活动由联合会与中国化工情报信息协会联合举办,两年一届,旨在考察期刊水平、总结工作成绩、交流办刊经验,促进联合会主管期刊健康发展。本届评测参与的期刊共34种,包括联合会主管的32种期刊和中国石化北京化工研究院主办的2种期刊。评测标准包括载文内容质量、编辑出版质量和可持续发展能力3个方面。根据各编辑部提交的2018年第6期、第12期样刊和自评报告,评委参考《第八届石化行业报刊评选标准》打分,评测结果分为一类(优)、二类(良)、三类(中)、四类(差)。包括

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》在内的11种期刊被评为一类。他特别提到,《橡胶科技》首次从二类进入一类,亦即北橡院主办的3种期刊全部被评为一类。

参评期刊均派代表参加了会议。会议还选取了具有办刊特色或进步较大的4种期刊——《现代化工》《橡胶科技》《化工环保》《中国化肥信息》交流了办刊经验。

(本刊编辑部 胡浩 马晓)

玲珑轮胎欧洲工厂举行盛大奠基仪式

2019年3月30日,山东玲珑轮胎股份有限公司(以下简称玲珑轮胎)塞尔维亚工厂举行盛大奠基仪式。塞尔维亚总统Aleksandar Vucic和玲珑轮胎董事长王锋以及当地政府官员、国内嘉宾等数百人出席了仪式。

Aleksandar Vucic总统在讲话中指出,该项目的实施归功于塞尔维亚与中国的全面战略伙伴关系以及“一带一路”战略和塞尔维亚良好的投资发展环境。该项目投资近10亿美元,目标是建成一流的智能轮胎工厂。该项目可新增1 200个工作岗位,同时带动城市及周边环境的现代化和道路网络建设。

王锋董事长感谢塞尔维亚总统和政府对项目的支持,他坚信该工厂将有助于两国关系的进一步发展。

该项目将建设年产能为1 362万套的高性能子午线轮胎工厂,其中轿车子午线轮胎年产能为1 200万套,载重子午线轮胎年产能为160万套,工程机械及农业子午线轮胎年产能为2万套。

该工厂是玲珑轮胎在欧洲的第1个轮胎厂项目,可进一步强化玲珑轮胎的全球布局,释放产能,增强公司的全球竞争力。

(本刊编辑部)