

防老剂挥发性及其轮胎胶料气味的研究

高杨, 张进, 李锋伟, 唐志民

(圣奥化学科技有限公司, 上海 200126)

摘要: 分析防老剂在模拟轮胎生产工序工艺条件下的挥发特性, 并将其挥发性物质与整车厂家关注的挥发性有机化合物(VOCs)和REACH法规高度关注的物质(SVHC)清单进行比对; 分析不同防老剂组合轮胎胎侧胶, 确定胎侧胶的挥发性物质以及挥发量与放置时间的关系, 判定影响胎侧胶气味的主要因素。结果表明: 在轮胎生产过程中防老剂的VOCs挥发量较小, 与受热温度呈正相关性; 不同防老剂的稳定性不同, 挥发性物质气味也有差异; 促进剂是胎侧胶主要挥发性物质的产生体, 经高温(80℃)停放一定时间后胎侧胶的挥发量明显减小; 加强原材料控制、保证原料供应的连续性和稳定性、优化配方和工艺是减小轮胎VOCs挥发量及气味的方法。

关键词: 防老剂; 胎侧胶; 挥发性; 气味; 定性分析

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)10-0744-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.10.0744

随着环保意识的加强, 人们对车内气味日渐敏感和关注。整车厂家对车辆部件特别是车内气味主要来源的车内饰品, 如座椅、仪表盘和密封件等的品质愈加重视, 并设定严格的气味检测指标^[1]。轮胎不属于车内饰品, 但部分主机厂要求对备胎进行气味检测和控制。轮胎因用原材料种类较多, 并伴随复杂的交互化学反应, 其气味来源多且不易确定具体成分。普遍引起关注的车内挥发性有机化合物(VOCs)主要包含“五苯”(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯)和“三醛”(甲醛、乙醛、丙烯醛)。防老剂特别是对苯二胺类防老剂在轮胎各部件中普遍使用, 虽用量不大但由于其本身具有一定的刺激性, 被认为是轮胎气味的主要来源之一^[2-7]。

本工作通过模拟轮胎生产工序的工艺条件, 分析不同防老剂的挥发性, 定性挥发性物质, 确定其是否含有“五苯”和“三醛”等被关注物质, 是否含有REACH法规高度关注的物质(SVHC)清单所列物质, 并通过对轮胎胎侧胶的制备和分析, 确定其挥发性物质及其挥发量与放置时间的关系, 判定影响胎侧胶气味的主要原因。

作者简介: 高杨(1977—), 男, 山东枣庄人, 圣奥化学科技有限公司高级应用经理, 学士, 主要负责产品的应用与开发工作。

E-mail: Yang.Gao@sennics.com

1 防老剂挥发性的研究

1.1 VOC检测

利用烘箱, 分别检测在模拟轮胎胶料硫化(170℃)、混炼(140℃)、压延和挤出(100℃)等工序工艺条件下防老剂6PPD, IPPD, 77PD, S-TMQ, TMPPD和N3100的质量损失率。

1.2 检测结果

在模拟170℃的胶料硫化工艺条件下, 防老剂的质量损失率如表1所示。

从表1可以看出, 防老剂6PPD, IPPD和77PD在170℃下的质量损失率较大, 防老剂TMPPD和N3100质量损失率较小。

在模拟140℃的胶料混炼工艺条件下, 防老剂的质量损失率如表2所示。

表1 在170℃下防老剂的质量损失率 %

防老剂	时间/h								
	0	0.5	1	2	4	6	8	10	
6PPD	0	0.42	1.11	2.41	5.53	9.00	11.99	15.12	
IPPD	0	1.25	2.87	6.12	13.46	21.17	27.84	35.01	
S-TMQ	0	0.70	1.48	2.14	3.28	3.93	4.37	4.53	
TMPPD	0	0.29	0.39	0.38	0.30	0.17	0.06	0.12	
N3100 ¹⁾	0	0.17	0.26	0.35	0.45	0.46	0.50	0.52	
77PD	0	2.15	3.94	8.25	14.42	22.97	31.62	37.48	

注: 1) N, N'-二苯基对苯二胺/N-苯基-N'-甲基对苯二胺/N, N'-二甲苯基对苯二胺的质量比为1:2:1。

表2 在140 °C下防老剂的质量损失率 %

防老剂	时间/h							
	0	0.5	1	2	4	6	8	10
6PPD	0	0.24	0.44	0.98	1.75	2.94	4.05	5.05
IPPD	0	0.68	1.02	2.13	3.65	5.89	8.00	9.82
S-TMQ	0	0.44	0.62	1.07	1.47	1.97	2.27	2.53
TMPPD	0	0.37	0.41	0.50	0.47	0.56	0.54	0.56
N3100 ¹⁾	0	0.17	0.19	0.21	0.22	0.22	0.23	0.21
77PD	0	1.46	2.07	4.02	6.70	10.55	14.36	17.63

注:同表1。

从表2可以看出,各防老剂在140 °C下的质量损失率呈现出与170 °C下相同的趋势。考虑到炼胶时间以分钟计,各防老剂在140 °C下质量损失率应很小。即使长时间处于140 °C下,防老剂TMPPD和N3100的质量损失率变化也不大,且都小于1%。

在模拟100 °C的胶料压延和挤出工艺条件下,防老剂的挥发量如表3所示。

表3 在100 °C下防老剂的质量损失率 %

防老剂	时间/h							
	0	0.5	1	2	4	6	8	10
6PPD	0	0.09	0.15	0.21	0.38	0.54	0.57	0.75
IPPD	0	0.16	0.32	0.48	0.81	1.20	1.37	1.64
S-TMQ	0	0.17	0.21	0.23	0.28	0.30	0.29	0.34
TMPPD	0	0.32	0.39	0.43	0.51	0.53	0.50	0.56
N3100 ¹⁾	0	0.11	0.11	0.11	0.14	0.13	0.12	0.13
77PD	0	0.94	1.18	1.47	1.98	2.84	3.05	3.74

注:同表1。

从表3可以看出,各防老剂在100 °C下的质量损失率呈现出与170和140 °C下相同的趋势,且更小。

传统防老剂3100是二苯基对苯二胺混合物(由苯胺、对苯二酚和甲基苯胺3种物质同时反应合成),具有非常好的长效抗热氧防护效果,与防老剂6PPD或IPPD配合使用时能够显著提高胶料的耐老化性能。传统防老剂3100主要由3种有效成分组成:N,N'-二苯基对苯二胺、N-苯基-N'-甲苯基对苯二胺和N,N'-二甲苯基对苯二胺,质量占比分别为20%,50%和20%,剩余占比10%的物质为副产物。圣奥化学科技有限公司开发的新型防老剂N3100将3种有效成分单独合成,分别称为N3100-1,N3100-2和N3100-3,可按比例自由组合。

为了解新型防老剂N3100和传统防老剂3100的挥发性,选取国内外传统防老剂3100与新型防老剂N3100进行对比试验研究。

在模拟140 °C的胶料混炼工艺条件下,新型防老剂N3100和传统防老剂3100的质量损失率如表4所示。

从表4可以看出,新型防老剂N3100各单组分以及不同比例组合的质量损失率都明显低于国内外传统防老剂3100。

1.3 挥发性物质定性检测

取不同防老剂样品(防老剂6PPD,IPPD和S-TMQ)进行顶空(HS)-气质联用(GCMS)定性分析;在140和170 °C下进样,分别模拟胶料混炼和硫化工艺,定性分析挥发性物质。所得图谱与美国国家标准和技术研究院(NIST)谱库标准图谱进行比对,并判别气味特征,将确定物质与REACH法规SVHC清单物质进行比对,结果如表5—7所示。

根据试验可以得出以下结论。

(1)考虑到轮胎胶料从混炼、压延、挤出到硫化整个受热过程,根据时温等效性可估算各防老剂的总VOCs挥发量为1%~2%,挥发量并不大。

(2)在140和170 °C下,各防老剂挥发性物质种类相同,但高温下质量损失率更大,且质量损失率随着时间的延长而呈增大趋势。

(3)在140和170 °C下,防老剂TMPPD和N3100的质量损失率均较小。

(4)与其他常规防老剂和传统防老剂3100相比,新型防老剂N3100的VOCs挥发量较小,具有较好的环保和质量稳定优势。

(5)各防老剂的挥发性物质中SVHC物质含量符合REACH法规要求。

(6)防老剂S-TMQ挥发性物质气味友好。

2 胎侧胶挥发性的研究

为进一步确定防老剂是否为轮胎气味的主要来源,在分析了防老剂在高温下的质量损失率和挥发性物质种类后,选取对备胎气味影响最大的轮胎胎侧胶(实际生产配方)作为对象研究其挥

表4 新型防老剂N3100和传统防老剂3100在140 °C下的质量损失率 %

防老剂	时间/h								
	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12
N3100-1	0	0.25	0.32	0.39	0.59	0.82	1.02	1.21	1.43
N3100-2	0	0.18	0.23	0.28	0.41	0.52	0.65	0.76	0.85
N3100-3	0	0.16	0.22	0.28	0.40	0.55	0.69	0.79	0.88
N3100(1:2:1) ^{D)}	0	0.17	0.23	0.31	0.47	0.66	0.84	0.98	1.13
N3100(1:3:1) ^{D)}	0	0.16	0.22	0.30	0.46	0.63	0.76	0.93	1.06
N3100(1:8:1) ^{D)}	0	0.17	0.23	0.30	0.45	0.62	0.77	0.91	1.04
3100	0	0.67	1.00	1.49	2.23	2.83	3.24	3.52	3.76
3100(印度)	0	1.01	1.49	2.32	3.53	4.37	4.89	5.25	5.51

注:1)N,N'-二苯基对苯二胺/N-苯基-N'-甲苯基对苯二胺/N,N'-二甲苯基对苯二胺的质量比。

表5 防老剂6PPD的挥发性物质

图谱峰	中文名称	英文名称	分子式	相对分子质量	CAS号	气味
1	异丁醛	2-methyl-propanal	C ₄ H ₈ O	72	78-84-2	刺激性
2	4-甲基-2-戊酮(MIBK)	Methyl isobutyl ketone	C ₆ H ₁₂ O	100	108-10-1	樟脑气味
3	4-甲基-2-戊醇(MIBC)	4-methyl-2-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	102	108-11-2	刺激性
4	2,6,8-三甲基-4-壬酮	2,4,6-trimethyl-4-nonanone	C ₁₂ H ₂₄ O	184	123-18-2	水果香味
5	苯胺	Aniline	C ₆ H ₇ N	93	62-53-3	气味强烈
6	(2,2-二甲基丙基)-N-甲基苯胺	N-(2,2-dimethylpropyl)-N-methylaniline			53927-61-0	

注:采用HS-GCMS仪分析,GCMS毛细管柱为HP-INNOWAX(30 m×0.32 mm×0.25 μm);170 °C平衡温度比140 °C平衡温度在物质的响应上更高。

表6 防老剂IPPD的挥发性物质

图谱峰	中文名称	英文名称	分子式	相对分子质量	CAS号	气味
1	丙酮	Actone	C ₃ H ₆ O	58	67-64-1	轻度刺激
2	异丙醇	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	60	67-63-0	刺激性
3	苯	Benzene	C ₆ H ₆	78	71-43-2	芳香味
4	MIBK	4-methyl-2-pentanone	C ₆ H ₁₂ O	100	108-10-1	樟脑气味
5	MIBC	4-methyl-2-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	102	108-11-2	刺激性
6	环己醇	Cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	100	108-93-0	樟脑气味
7	2-甲基-2,4-戊二醇	2-methyl-2,4-pentandiol	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	107-41-5	略有香甜味
8	N-异丙基苯胺	N-isopropylaniline	C ₉ H ₁₃ N	135	768-52-5	轻度刺激
9	苯胺	Aniline	C ₆ H ₇ N	93	62-53-3	气味强烈

注:同表5。

表7 防老剂S-TMQ的挥发性物质

图谱峰	中文名称	英文名称	分子式	相对分子质量	CAS号	气味
1	丙酮	Actone	C ₃ H ₆ O	58	67-64-1	轻度刺激
2	丁酮	Butanone	C ₇ H ₈	92	78-93-3	芳香味
3	2,3-丁二酮	2,3-butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	86	431-03-8	奶油香味
4	4-甲基-3-戊烯-2-酮	Mesityl oxide	C ₆ H ₁₀ O	98	141-79-7	蜂蜜味道
5	甲硫醇	Methyl mercaptan	CH ₄ S	48	74-93-1	食用香料
6		5-methyl-4-hexen-3-one	C ₇ H ₁₂ O	112	13905-10-7	
7	乙酸	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	64-19-7	轻度刺激
8		Cadina-1,6,8-triene	C ₁₅ H ₂₂	202	1460-96-4	
9		4-(2,3,4,6-tetramethylphenyl)-3-buten-2-one	C ₁₄ H ₁₈ O	34	94112-30-8	
10		1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-s-indacene	C ₁₃ H ₁₄	170	55836-31-2	

注:同表5。

发性。通过制备含防老剂6PPD, 6PPD/N3100和6PPD/TMPPD的胎侧胶并定性分析其挥发性物质, 确定气味来源, 同时将胎侧胶在烘箱(80 °C)中放置0, 7, 14, 21和28 d, 分析胎侧胶挥发性物质、挥发量及气味随着放置时间变化而变化的情况, 并确定防老剂的最优组合。

2.1 配方

天然橡胶(SCR5)/顺丁橡胶 50/50, 炭黑N550 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂TBBS 0.8, 防老剂(变品种) 变量(组合1: 6PPD 3.5; 组合2: 6PPD/N3100 2/1.5; 组合3: 6PPD/TMPPD 2/1.5)。

2.2 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械设备有限公司产品; 63TDF-DSM型平板硫化机, 湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; 7697A顶空进样器-7890B气相色谱仪联用系统(HS-GC MS仪), 美国安捷伦科技有限公司产品。

2.3 混炼工艺

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进行, 初始温度为60 °C, 转子转速为60 r·min⁻¹。混炼工艺为: 生胶→压压砣60 s→小料→压压砣至75 °C→炭黑→压压砣至100 °C→提压砣, 清扫→压压砣300 s→提压砣, 清扫→压压砣至140 °C或400 s, 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通5次→下片。

2.4 测试

采用HS-GC MS仪对胎侧胶挥发性物质进行定性分析, 采取与轮胎气味检测相同的条件(80 °C×2 h)进样。所得图谱与NIST谱库标准图谱对比, 确定挥发性物质并通过面积归一法确定各个物质含量。

试验条件如下: HS: 80 °C, 120 min; GC-MS毛细管柱: HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 过程: 60 °C保持2 min, 以10 °C·min⁻¹升温速率升温至280 °C, 保持2 min, 以10 °C·min⁻¹升温速率升温至300 °C, 保持2 min。

2.5 添加不同防老剂胎侧胶的挥发性对比

2.5.1 室温放置

图1示出了在室温放置条件下添加防老剂6PPD

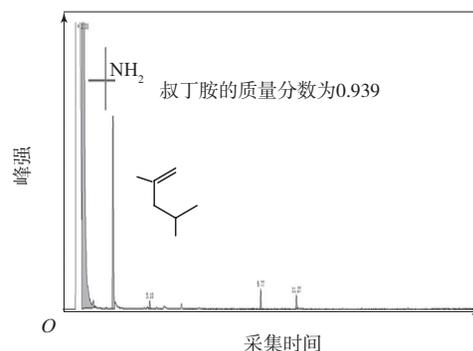


图1 在室温放置条件下添加防老剂6PPD的胎侧胶的挥发性物质。

从图1可以看出, 在室温放置条件下添加防老剂6PPD的胎侧胶的挥发性物质中叔丁胺质量分数为0.939, 苯并噻唑少量, MIBK的质量分数为0.0537。

图2示出了在室温放置条件下添加防老剂6PPD/N3100的胎侧胶的挥发性物质。

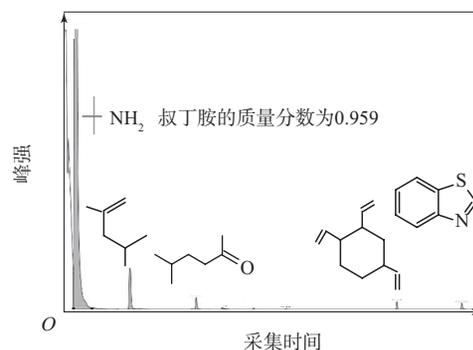


图2 在室温放置条件下添加防老剂6PPD/N3100(用量比为2/1.5)的胎侧胶的挥发性物质

从图2可以看出, 在室温放置条件下添加防老剂6PPD/N3100的胎侧胶的挥发性物质中叔丁胺质量分数为0.959, 苯并噻唑少量, MIBK的质量分数为0.0293。

图3示出了在室温放置条件下添加防老剂6PPD/TMPPD的胎侧胶的挥发性物质。

从图3可以看出, 在室温放置条件下添加防老剂6PPD/TMPPD的胎侧胶的挥发性物质中叔丁胺质量分数为0.920, 苯并噻唑少量, 酮类物质的质量分数为0.074。

2.5.2 高温放置

将胎侧胶在烘箱(80 °C)内分别放置0, 7, 14,

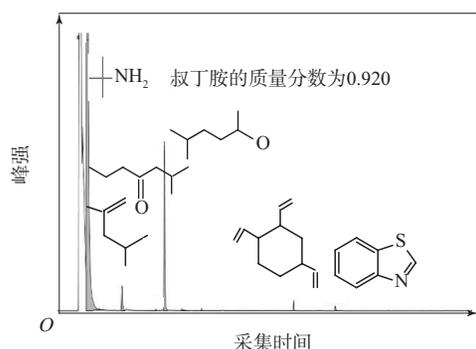


图3 在室温放置条件下添加防老剂6PPD/TMPPD (用量比为2/1.5)的胎侧胶的挥发性物质21和28 d,每次取相同质量的样品用HS-GC MS仪分析其挥发性物质,并通过图谱出峰面积对比而得出其挥发量变化。

2.5.2.1 总挥发量

以含防老剂6PPD的胎侧胶初始态总挥发量为100%,对比分析不同放置时间的胎侧胶中防老剂总挥发量的变化趋势,结果如表8所示。

表8 在高温(80 °C)放置条件下胎侧胶中

放置时间/d	防老剂的总挥发量 %		
	6PPD	6PPD/N3100-3	6PPD/TMPPD
0	100.0	85.2	98.1
7	6.0	4.8	5.3
14	3.9	3.5	3.1
21	2.3	1.4	2.2
28	1.3	0.9	1.1

2.5.2.2 MIBK挥发量

以含防老剂6PPD的胎侧胶初始态MIBK挥发量为100%,对比分析不同放置时间的胎侧胶中MIBK挥发量的变化趋势,结果如表9所示。

表9 在高温(80 °C)放置条件下胎侧胶中

放置时间/d	MIBK的挥发量 %		
	6PPD	6PPD/N3100-3	6PPD/TMPPD
0	100.0	46.6	22.2
7	72.1	52.1	24.8
14	72.9	65.6	43.7
21	42.4	26.7	28.3
28	25.1	17.4	16.4

通过以上分析可得出以下结论。

(1)以本设计配方的胎侧胶来看,最主要的挥发性物质是叔丁胺,并伴有少量苯并噻唑,这明显

是次磺酰胺类促进剂的分解产物,促进剂TBBS应是其产生体,具有挥发期较短的特性。

(2)MIBK是防老剂6PPD的主要挥发性物质,具有挥发周期较长的特性。

(3)在80 °C下放置7 d后,胎侧胶的总挥发量可大幅减小。

(4)以防老剂N3100或TMPPD部分替代防老剂6PPD可明显降低MIBK挥发量和总挥发量。

3 结论

(1)通过模拟轮胎制造的不同工序工艺条件,测定不同防老剂的挥发特性,各类防老剂的挥发性物质中SVHC物质含量符合REACH法规要求。

(2)各防老剂在轮胎加工过程中质量损失率较小,与受热温度呈正相关性。

(3)不同防老剂的稳定性不同,挥发性物质气味也有差异,不同防老剂组合可以改变其胶料气味。

(4)通过对胎侧胶挥发性物质分析可知,促进剂是其主要的挥发性物质的产生体,经高温放置一定时间后胎侧胶的挥发量明显减小。

(5)加强原材料控制,增加低沸物含量、纯度和VOC含量等指标检测,保证原料供应的连续性和稳定性,优化配方和工艺是减小轮胎VOCs挥发量及气味的方法。

参考文献:

- [1] 田永,韦俊. 汽车内散发性气味的危害与评价[J]. 橡塑资源利用, 2007(1):18-21.
- [2] 赵峰. 高品质TMQ连续化生产新工艺研究[J]. 中国橡胶, 2017, 20(33):46-48.
- [3] Hong S W. 利用77PD和TAPDT赋予黑胎侧耐长期静态臭氧龟裂性能[J]. 涂学忠,译. 轮胎工业, 2000, 20(6):352-361.
- [4] 刘春宇. 关于工业VOC的危害分析及治理技术探讨[J]. 化工管理, 2017(36):89-91.
- [5] 佚名. 橡胶行业被列入国家挥发性有机物削减行动计划重点行业[J]. 橡胶科技, 2016, 14(9):45.
- [6] 丰沛. 建大橡胶(天津)公司启动VOCs治理工程[J]. 中国橡胶, 2017, 16:40-40.
- [7] 崔英,陶惠平,龚光碧,等. 复合型防老剂对树脂级低顺式聚丁二烯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(7):783-787.

收稿日期:2019-06-01

Study on Volatility of Antioxidants and Their Influence on Tire Compound Odor

GAO Yang, ZHANG Jin, LI Fengwei, TANG Zhimin

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 200126, China)

Abstract: The volatilization characteristics of antioxidants under simulated tire production process conditions were analyzed, and their volatile substances were compared with the volatile organic compounds (VOCs) listed by vehicle manufacturers and substances of very high concern (SVHC) by REACH regulations. The sidewall compounds of tire with different antioxidant combinations were analyzed to determine the relationship between the type and amount of the volatile substances of sidewall compound and the placement time, and to determine the main factors affecting the odor of sidewall compound. The results showed that, the VOCs amount of antioxidant in tire production process was small and positively correlated with heating temperature. The stability of different antioxidants was different, and the odor of volatile substances was also different. The accelerator was the main volatile substances producer of sidewall compound, and the volatilization of sidewall compound decreased significantly after parking at high temperature (80 °C) for a certain period of time. The methods to reduce VOCs and odor of tires were to strengthen raw material control, ensure the continuity and stability of raw material supply, and optimize formulation and process.

Key words: antioxidant; sidewall compound; volatility; odor; qualitative analysis

CEAT推出Farmax R70农业子午线轮胎
美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年8月21日报道如下。

CEAT特种轮胎有限公司推出了牵引性能较好、土壤压实程度较低以及适用于良好路况的规格为710/70R42的Farmax R70农业子午线轮胎(见图1)。

该轮胎于2019年8月27—29日在美国伊利诺伊州迪凯特农场发展展上首次亮相北美。



图1 规格为710/70R42的Farmax R70轮胎

CEAT表示, Farmax R70轮胎是该公司旗下农业子午线轮胎工厂迄今为止生产的最大规格轮胎。

CEAT总经理Vijay Gambhire称:“该轮胎展现了我们与最终用户——美国农民合作并向他们学习的成果,我们的团队非常期待在展会上与尽可能多的农民交谈。”

CEAT称,710/70R42规格轮胎对于那些通常操作大功率拖拉机的中西部农民来说特别重要。

该轮胎具有以下特点:

- 花纹块角度更大且中心处花纹搭接,保证了行驶安全性;
- 胎肩部位角度更小,提高了牵引力;
- 胎面更宽、内层体积更大,降低了土壤压实程度;
- 圆形胎肩,对土壤和作物的破坏较小;
- R1-W胎面花纹更深,延长了轮胎的使用寿命。

(马 晓摘译 吴秀兰校)