

光触媒技术在橡胶密封条除味中的应用

赵建才, 陈 勇, 汪先林, 张振科, 姜丽丽

(建新赵氏集团有限公司, 浙江 宁波 315615)

摘要: 阐述光触媒技术即二氧化钛(TiO_2)光催化降解挥发性有机化合物(VOC)的除味机理, 以三元乙丙橡胶(EPDM)汽车密封条为例, 研究光触媒技术在橡胶密封条除味中的应用。结果表明, 胶料中光触媒(主要组分为 TiO_2)用量为1.3份、成品密封条在90℃下经紫外光处理3 h的条件下, EPDM汽车密封条的除味效果显著。

关键词: 光触媒技术; 二氧化钛; 光催化降解; 除味; 挥发性有机化合物; 橡胶密封条; 三元乙丙橡胶

中图分类号: O644.13; TQ336.4⁺2

文章编号: 1000-890X(2019)09-0687-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0687

随着汽车的普及以及人们环保、安全意识的提高, 车内空气质量问题越来越成为社会的关注点。影响车内空气质量的有毒有害气体物质主要包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛和丙乙烯等挥发性有机化合物(VOC)。橡胶密封条作为汽车重要的零部件, 必须满足密封性能和外观质量的要求, 其挥发性气体对车内空气质量的影响更不容忽视^[1]。

汽车密封条一般采用三元乙丙橡胶(EPDM)作主体材料并配用多种配合剂, 其生产和使用过程中会散发出一定的刺激性气味^[2-3]。为解决车门密封条VOC中甲苯和二甲苯含量超标问题, 薛振荣等^[4]分析了车门密封条污染物的来源, 认为涂层及胶料中石蜡油对车门密封条VOC中的甲苯和二甲苯含量贡献最大。李吉鹏^[5]对汽车密封条VOC及气味进行分析, 探讨了减少汽车密封条VOC及减轻其气味的方法。柳延波等^[6]对EPDM海绵汽车密封条进行研究, 分析了各种原材料对整体配方胶料VOC的贡献量以及生胶、炭黑、增塑剂、硫化体系、胶粘剂、使用环境、时间等因素对成品密封条VOC的影响。

本工作利用光触媒技术, 即二氧化钛(TiO_2)光催化降解VOC以去除橡胶密封条气味, 现将研

究情况简介如下。

1 光触媒技术除味机理

1.1 光触媒技术原理

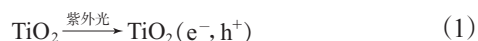
在光的照射下光触媒将光能转变成化学能, 促进有机化合物的合成或降解的技术就是光触媒技术, 又叫光催化技术。

本研究所用光触媒技术是在紫外光[波长(λ)小于387.5 nm]照射下光触媒 TiO_2 价带电子被激发到导带形成光生电子(e^-)和空穴(h^+), e^- 和 h^+ 分别与吸附于其表面的 O_2 和 H_2O 作用, 生成超氧化物阴离子自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和羟基自由基 $\text{HO}^{\cdot}$, 这两种自由基具有很强的氧化分解能力, 能破坏有机化合物中的C—C, C—H, C—N, C—O, O—H和N—H键, 将有机化合物分解为 CO_2 与 H_2O 。

1.2 TiO_2 光催化反应过程

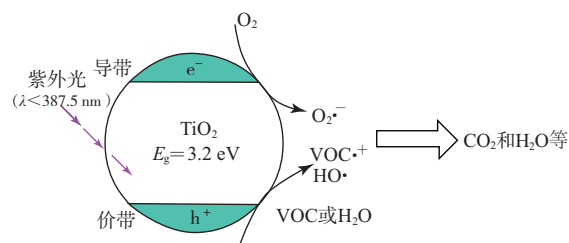
TiO_2 属于N型半导体材料, 它的禁带宽度(E_g) (导带最低点的能量与价带最高点的能量之差)为3.2 eV (锐钛矿)。当 TiO_2 受到紫外光照射时, 价带的电子就会获得光子的能量而前跃至导带, 形成 e^- ; 价带中则相应地形成 h^+ ^[7]。 TiO_2 光催化反应如图1所示。

TiO_2 光催化反应如下^[8]。



作者简介: 赵建才(1965—), 男, 山东济南人, 建新赵氏集团有限公司高级工程师, 博士、博士后, 主要从事橡胶材料工程研究及橡胶制品仿真分析。

E-mail: 1551592389@qq.com

图1 TiO₂光催化反应示意

其中, $O_2\cdot^-$ 质子化后也转化为 $HO\cdot$ 。 h^+ 和 $HO\cdot$ 能与污染物作用, 使其氧化; e^- 能与污染物作用, 使其还原:



1.3 VOC吸附-光催化降解过程

吸附-光催化降解法是指将TiO₂等光催化剂以一定形式负载至吸附剂上制得固体TiO₂复合体, 在紫外光照射下TiO₂复合体降解气相或液相污染物的方法。在实际工艺过程中, 在紫外光照射下TiO₂形成光生载流子(e^- 和 h^+)后, 当缺乏合适的电子或者空穴捕捉剂时, 吸收的光能将因为载流子复合而以热的形式丧失, 从而解决了载流子的吸附问题。

吸附-光催化降解可以分为以下过程^[9]。

(1) 吸附剂对VOC和H₂O分子的吸附和传质。吸附剂首先将气相主体中的VOC和水蒸气吸附至表面, 形成吸附态VOC和H₂O分子, 然后通过其与邻近的TiO₂粒子之间的传质扩散, 形成微细范围内的反应体系高浓度区域, 为TiO₂粒子表面光催化反应作准备。

(2) 光激发。TiO₂粒子具有能带结构, 其由充满电子的低能价带、空的高能导带和其间的禁带组成。当受到能量超过 E_g 的紫外光照射时, 价带上的 e^- 被激发跃迁至导带, 在价带上留下相应的 h^+ , 高度分散的纳米TiO₂可使 e^- 和 h^+ 很快从体内迁移至表面。

(3) VOC光催化氧化。 h^+ 作为强氧化剂, 将吸附在TiO₂粒子表面的H₂O和OH⁻氧化为羟基自由基 $HO\cdot$; e^- 作为强还原剂, 将吸附在TiO₂粒子表面

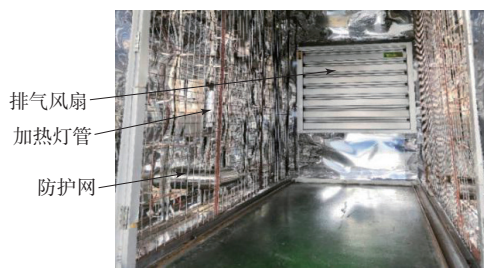
的O₂还原为 $O_2\cdot^-$, 而 $O_2\cdot^-$ 进一步通过质子化作用转化为 $HO\cdot$, 同时也降低了 e^- 与 h^+ 的复合概率, 提高了反应速率。 h^+ 和 $HO\cdot$ 是两种活性物质, 几乎可以将所有的VOC分子完全氧化为CO₂和H₂O等无毒无害物质。

(4) 脱附步骤。 h^+ 和 $HO\cdot$ 对VOC深度光催化氧化生成的CO₂和H₂O等无毒无害物质不断从TiO₂复合体上逸出, 并扩散至空气中, 至此完成了VOC的吸附-光催化降解。

2 光触媒技术的应用

2.1 紫外光照射烘箱

为橡胶密封条光触媒除味设计的紫外光照射烘箱如图2所示, 该烘箱的紫外光照射强度远远高于正常太阳光的紫外光强度, 且适应橡胶密封条的批量处理。烘箱中加热灯管保证烘箱处于一定的温度范围内, 空气循环风扇保证空气循环和烘箱内温度分布均匀, 紫外光灯分布在烘箱顶部和两侧, 保证橡胶密封条在处理过程中被全面照射, 提高处理效率。



(a) 整体



(b) 局部放大

图2 紫外光照射烘箱

2.2 紫外光处理优化工艺

为了提高紫外光照射烘箱对橡胶密封条的除味效率和效果, 以EPDM汽车密封条为例, 对

其在烘箱中处理的工序、温度和时间进行了优化试验。

试验所用EPDM汽车密封条的胶料原配方为:EPDM 100,增塑剂 65,炭黑N550 65,碳酸钙 35,氧化锌 10,硬脂酸 2,聚乙二醇(PEG4000) 2,硫黄 1.5,促进剂 3.5,试验配方为:除光触媒用量为1.3份外,其余组分和用量与原配方相同。

(1)EPDM汽车密封条紫外光照射烘箱处理工艺1:烘箱温度为120℃时处理1 h,降温到90℃并在紫外光照射下处理1 h,重复这3个步骤1次。此工艺为2个循环工序,总处理时间为4 h。此工艺在降低高温对橡胶分解作用的同时,增强了光触媒对VOC的分解作用。在此工艺处理后,橡胶密封条的气味较小,气味等级为3.5,促进剂分解产生的气味基本除去。

(2)EPDM汽车密封条紫外光照射烘箱处理工艺2:烘箱温度为120℃时处理2 h,降温至90℃并在紫外光照射下处理2 h。此工艺为1个循环工序,总处理时间为4 h。在此工艺处理后,橡胶密封条的气味略大,气味等级为4.0。同时,由于高温连续烘烤时间过长,橡胶密封条有轻微的烧焦气味。

(3)EPDM汽车密封条紫外光照射烘箱处理工艺3:烘箱温度为90℃时紫外光照射处理3 h。此工艺为1个循环工序,总处理时间为3 h。此工艺烘箱温度不高,处理时间较短,但紫外光照射时间较长。在此工艺处理后,橡胶密封条的气味大大减小,气味等级为3.0。

对比确定,工艺3为EPDM汽车密封条紫外光照射处理的优化工艺。

2.3 光触媒使用

橡胶密封条胶料中实际使用的光触媒是以TiO₂为主要组分、多种无机化合物为吸附剂的复合物。光触媒加入胶料时应注意以下几点^[10-11]。

(1)光触媒用量不能过大,否则其在胶料中的分散性差,导致使用效果差。EPDM汽车密封条胶料中光触媒适合的用量为1.3~1.5份。

(2)光触媒适合在胶料密炼时加入,延长混炼时间和提高混炼温度有利于光触媒分散。

(3)光触媒适合制成高微细粒子,在保存过程

中防潮,避免结块。

2.4 除味效果

EPDM汽车密封条光触媒技术除味试验结果如表1所示,采用紫外光照射烘箱处理工艺3。

表1 EPDM汽车密封条光触媒技术除味试验结果

项 目	原始配方	光触媒技术配方
邵尔A型硬度/度	70	70
拉伸强度/MPa	9.6	9.3
挤出外观质量	良好	良好
压缩负荷/N	5.6	6.1
拔出力/N	80	76
气味等级	4.5	3.0

从表1可以看出,采用光触媒技术处理的EPDM汽车密封条气味等级显著降低,而其他性能变化很小。

3 结论

光触媒技术可用于橡胶密封条的除味。在胶料中光触媒用量为1.3~1.5份、成品密封条在90℃下紫外光处理3 h的条件下,EPDM汽车密封条的除味效果显著。

参考文献:

- [1] 张凌紫. 基于主观感受的汽车车内气味评价[J]. 汽车实用技术, 2014(11):15-17.
- [2] 潘坡, 泮海明, 支朝辉. 乘用车橡胶密封条气味研究[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(4):13-18.
- [3] 黄强, 吴荣懿, 周震杰. 橡胶零件气味来源分析与整改[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44(9):33-36.
- [4] 薛振荣, 韩红飞, 王晓虎, 等. 车门密封条VOC性能的改进[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(4):56-58.
- [5] 李吉鹏. 密封条材料对其VOC和气味性能的影响[J]. 汽车实用技术, 2018(5):109-111.
- [6] 柳延波, 高丙托, 吕占有, 等. 汽车密封条VOC性能影响因素研究及优化[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(4):9-12.
- [7] 赵天行. 光催化剂二氧化钛的掺杂改性研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2014.
- [8] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO₂光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(3):192-199.
- [9] 方选政, 张兴惠, 张兴芳. 吸附光催化法用于降解室内VOC的研究进展[J]. 化学进展, 2016, 35(7):2215-2220.
- [10] 赵敏. 汽车橡胶密封条的制备方法[J]. 橡胶工业, 2016, 63(2):83.
- [11] 张智敏, 余汉生. 生产现场车用橡胶密封条力学性能快速检测装置[J]. 橡胶工业, 2002, 49(7):424-427.

收稿日期:2019-03-27

Application of Photocatalyst Technology in Deodorization of Rubber Sealing Strip

ZHAO Jiancai, CHEN Yong, WANG Xianlin, ZHANG Zhenke, JIANG Lili

(Jianxin Zhao's Group Co., Ltd, Ningbo 315615, China)

Abstract: The deodorization mechanism of the photocatalytic technology, i. e. photocatalytic degradation of the volatile organic compounds (VOC) by titanium dioxide (TiO_2), was described, and the application of the photocatalyst technology in deodorization of rubber sealing strips was studied using ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) automobile sealing strip as an example. The results showed that the deodorization effect of EPDM automobile sealing strips was remarkable when the dosage of photocatalyst (the main component was TiO_2) was 1.3~1.5 phr and the finished sealing strips were treated by ultraviolet light for 3 hours at 90 °C.

Key words: photocatalyst technology; titanium dioxide; photocatalytic degradation; deodorization; VOC; rubber sealing strip; EPDM

住友推出新一代HTR Z5超高性能轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年6月13日报道:

TBC公司邀请了一批经销商到棕榈滩国际赛车场,正式推出住友新一代HTR Z5超高性能轮胎(见图1)。



图1 HTR Z5超高性能轮胎

TBC公司消费产品营销经理Kyle Sanders告诉经销商,“HTR Z5是HTR Z3的继承者。”该轮胎在住友橡胶工业有限公司的泰国工厂生产,并已在美国销售。

HTR Z5的目标是高性能轿跑车、轿车和迷你型车的车主。目前它有54个Y速度级规格产品,轮胎直径范围为432~508 mm(17~20英寸)。

Sanders展示了轿车和轻型载重轮胎规格预测图。图表显示,457 mm(18英寸)及以上规格轮胎的市场份额已从2013年的6.9%增长到2018年的16.3%,到2021年,将增长到21.2%,同比增长率稳定在2%,这是TBC希望携HTR Z5进入的细分市场。

Sanders告诉经销商,HTR Z5在驾驶舒适性、湿地制动性、干地制动性和湿地操控性方面优于HTR Z3,同时在道路噪声、花纹噪声、干地操控性和横向水滑性方面与HTR Z3相当。

Sanders说,为了达到这一目的,HTR Z5加宽了周向花纹沟,以帮助排水;增大了肩宽和接地面积,以确保压力均匀分布,防止不规则磨损,并提高了操作性能。

TBC公司称,该轮胎有全宽尼龙冠带层,可以优化高速稳定性;高刚性钢丝带束层可以提高耐久性和汽车稳定性;硬三角胶可以加强胎侧的转弯刚度。

TBC公司为轮胎提供的质保项目是在有效胎面寿命内提供免费缺陷轮胎更换。

(和燕摘译 吴秀兰校)