

测试·分析

轨道交通车辆用橡胶地板布的TVOC释放量的分析与控制

何小刚¹,李洪刚¹,焦晨²,魏智¹,吕博¹,罗旭年¹

[1. 铁科纵横(天津)科技发展有限公司,天津 301700;2. 北京纵横机电科技有限公司,北京 100181]

摘要:以丁苯橡胶/高乙烯橡胶和三元乙丙橡胶地板布为研究对象,对轨道交通车辆橡胶地板布(简称地板布)的挥发性有机化合物(TVOC)释放量进行分析并探究其控制方法。结果表明:混炼胶长时间(6~8个月)停放及地板布烘烤加晾放均对减小地板布的TVOC释放量起到良好作用,地板布自然停放60~70 d,其TVOC释放量基本可以控制为约 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$;整卷立式烘烤方式的地板布卷材取样部位不同,地板布的TVOC释放量差异较大,该烘烤方式难以有效控制地板布的TVOC含量;单层通过式连续烘道烘烤方式可减小地板布的TVOC释放量;科学的胶料配方设计及精益化的加工工艺是减小地板布的TVOC含量的有效途径和研究方向。

关键词:轨道交通车辆;橡胶地板布;挥发性有机化合物;释放量

中图分类号: TQ336.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)01-0069-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.01.0069



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着我国轨道交通事业的快速发展,轨道交通车辆与人们日常生活的关系越来越密切,为人们的出行带来便捷性、高效性和安全性^[1]。但是近年来关于轨道交通车辆环境及气味的投诉较为突出,为了有效提高轨道交通车辆的乘坐舒适性,有关部门相继出台了关于轨道交通车辆用非金属材料及总挥发性有机化合物(TVOC)限量的相关规定^[2]。目前根据轨道交通车辆行业的TVOC相关政策规定,各材料及产品制造商也在逐渐从材料及产品制造技术等方面着手改进。

轨道交通车辆在不同阶段可分为全密闭式与半密闭式空间,在一定空间内TVOC含量直接影响着人们的舒适感与身体健康。在实际应用中,车辆用材料所含TVOC总量难以测试和计算,而衡量车辆空间内某种材料的TVOC含量较为可行的方法是测定该材料的TVOC释放速率^[3],即在固定的空间内该材料在单位时间内的TVOC释放量。乘

客和司机长时间处于TVOC含量过高的环境中会出现头昏、胸闷、乏力等不良反应^[4-5]。地板布作为车辆内部地板装饰材料,使用面积较大,对车辆内部的气体环境质量有着至关重要的影响,因此有效控制地板布的TVOC释放量是行业中一项艰巨任务。

橡胶地板布(以下简称地板布)主要采用天然橡胶和/或合成橡胶,并添加一些配合剂,经过密炼、挤出或压延、高温硫化成型而制得。橡胶在合成阶段会有部分溶剂及小分子有机化合物残留,而在地板布加工过程中此类物质未能完全挥发,制成成品后该类物质会在使用过程中缓慢释放,因此地板布在使用初期会略有刺激性气味产生。橡胶的TVOC主要来源物质为苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、甲醛、乙醛、丙烯醛^[6-8]、八甲基环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、环己酮、壬醛和己醛^[9]。此外,胶料中参与化学反应如硫化反应等的剩余

作者简介: 何小刚(1981—),男,甘肃陇西人,铁科纵横(天津)科技发展有限公司工程师,主要从事轨道交通车辆内饰地板材料的研究与开发工作。

E-mail: 13439220957@163.com

引用本文: 何小刚,李洪刚,焦晨,等. 轨道交通车辆用橡胶地板布的TVOC释放量的分析与控制[J]. 橡胶工业,2024,71(1):69-74.

Citation: HE Xiaogang, LI Honggang, JIAO Chen, et al. Analysis and control on TVOC emission of rubber floor cloth for rail transit vehicle[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(1): 69-74.

原料以及在反应过程中产生的部分小分子物质。

地板布的TVOC释放量在不同行业有着不同的技术要求与检测标准^[10]。目前国内轨道交通车辆地板布的TVOC释放量测定主要采用质量损失法和袋子法。本研究采用袋子法^[11]分别对地板布混炼胶、硫化胶和产品进行不同条件的停放与烘烤,测定其TVOC释放量和释放速率,并根据地板布的产品特征提出针对地板布卷材的TVOC释放量控制方法。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1502,日本住友公司产品;高苯乙烯橡胶(HS),牌号630,意大利埃尼公司产品;乙丙橡胶(EPDM),牌号4570,美国陶氏集团产品。

1.2 主要设备和仪器

90 L型重型密炼机,德国HF公司产品;FT-JYX-1300型挤出机,内蒙古富特橡塑机械有限公司产品;AUMA A10SN×1250型鼓式硫化机,克劳斯玛菲中国有限公司产品;20 L聚氟乙烯采样袋,宁波环测实验器材有限公司产品;AS+VOC 103型便携式TVOC测试仪,美国格雷沃夫公司产品;GM-1.0A型隔膜真空泵,天津市津腾实验设备有限公司产品;DGH型烘箱,宁波红菱电热烘箱有限公司产品;通过式连续通道烘道,常州市源源机械有限公司产品。

1.3 试样制备

SBR/HS和EPDM地板布胶料的配方见表1。

胶料在密炼机中混炼,在硫化机上硫化,

SBR/HS和EPDM地板布胶料的硫化条件分别为170℃×5 min和180℃×5 min。

1.4 测试分析

1.4.1 取样

(1)混炼胶。混炼胶按每托盘1 t整垛放置,并在室温下自然通风停放,每次取托盘整垛的最上层混炼胶片进行测试,规则为:前期在停放1,7,14和30 d时进行取样测试,后期每30 d进行一次取样测试,共计测试240 d(约8个月)。

(2)硫化胶。分别将室温自然环境下停放不同时间的混炼胶在鼓式硫化机上进行硫化,硫化胶片裁切成10 cm×20 cm的试样并自然停放7 d后测试。

(3)混炼胶挤出成型后在鼓式硫化机上硫化,制备厚26 m×1 200 mm×4 mm的地板布,其背面打磨后打卷竖立在托盘上。

1.4.2 TVOC测试

参考轨道交通车辆部件材料的TVOC测试标准确定的测试条件如下:环境温度(23±2)℃,相对湿度50%±10%,试验时间(16±0.5)h,采样袋容量为20 L;操作过程为:采样前先将采样袋置于温度为(80±2)℃的恒温老化箱中进行热处理,测试前充入约6 L的高纯氮气对采样袋进行清洗,共清洗3次,然后将测试样品放入采样袋中,并充入10 L的高纯氮气,关闭采样袋阀门,密闭16 h后进行TVOC采集测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶和硫化胶的TVOC测试结果分析

混炼胶的TVOC跟踪测试结果如图1所示。

由图1可知,在室温自然环境下混炼胶的TVOC以相对匀速状态向外释放,且EPDM混炼胶的TVOC释放量和释放速率均小于SBR/HS混炼胶。

硫化胶的TVOC跟踪测试结果如图2所示。

由图2可知:混炼胶未停放的情况下,硫化胶的TVOC初始释放量和初始释放速率较大,随着混炼胶停放时间的延长,硫化胶的TVOC初始释放量和初始释放速率明显减小;混炼胶未停放的情况下,SBR/HS硫化胶的TVOC释放量明显大于EPDM硫化胶;EPDM硫化胶的TVOC释放速率较小,而SBR/HS硫化胶的释放速率较大。可以得出,两种混炼胶在室温自然环境下停放6~8个月

表1 地板布胶料的配方
Tab.1 Formulations of floor cloth compounds

组分	SBR/HS地板布	EPDM地板布	份 phr
SBR/HS	100	0	
EPDM	0	100	
白炭黑	50	30	
氧化锌	5	5	
硬脂酸	2.5	2.5	
微晶蜡	2.3	2.3	
聚乙二醇	2.5	2.5	
阻燃剂	150	170	
硫化剂	2.5	3.4	
合计	314.8	315.7	

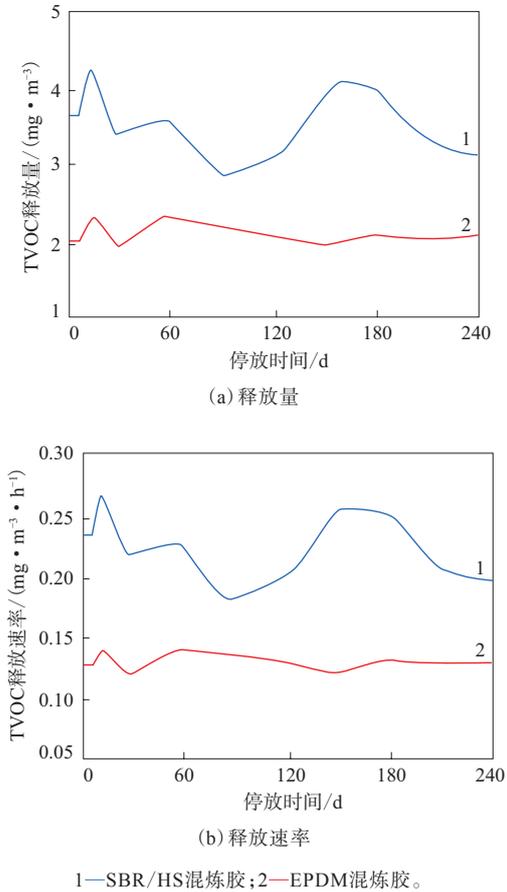


图1 混炼胶的TVOC测试结果
Fig.1 Test results of TVOC of compounds

后,硫化胶的TVOC释放初始值很小。

虽然混炼胶自然停放对减小地板布的TVOC初始释放值有较大的帮助,但是在实际生产中实现起来有一定的困难,混炼胶存放场地和库存积压的长期连续化操作性不强。

2.2 地板布卷材的TVOC测试结果分析

2.2.1 相同部位的TVOC测试

地板布卷材竖立式放置,地板布(卷材卷头部位试样)的TVOC测试结果如图3所示(地板布混炼胶未进行停放处理)。

由图3可知:SBR/HS地板布的TVOC初始释放量明显大于EPDM地板布,但是在停放21 d后,SBR/HS地板布的TVOC释放量与EPDM地板布相同;当地板布卷材在室温自然环境下停放60~70 d时,地板布的TVOC释放量基本可以控制为约 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

通过对地板布在室温自然环境下的TVOC释

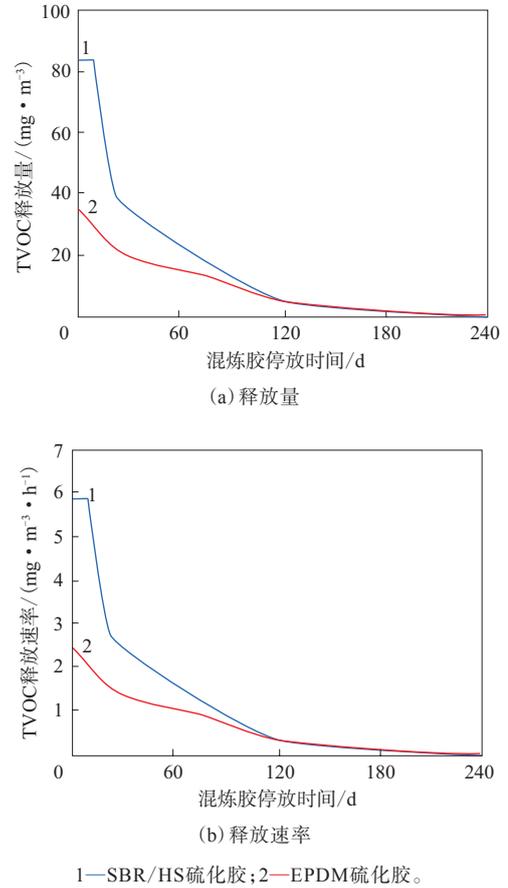


图2 硫化胶的TVOC测试结果
Fig.2 Test results of TVOC of vulcanizates

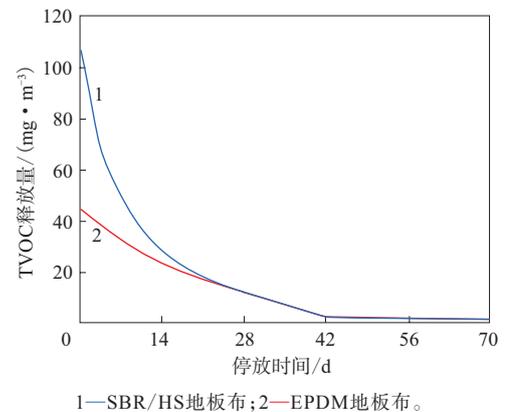


图3 地板布的TVOC测试结果
Fig.3 Test results of TVOC of floor cloths

放量分析可知,随着停放时间的延长,地板布的TVOC释放速率逐渐减小,且TVOC释放过程是持续进行的,在地板布不进行加热烘烤处理时,仅通过在自然通风环境条件下展开停放,地板布的TVOC释放量也是可以减小的。

按照当前轨道交通车辆制造厂对于高危部件的相关政策和技术要求,以及目前各地板布供应商实际进行的烘烤加晾放的后处理措施,进行了地板布卷材生产下线停放7 d的烘烤加晾放试验。将烘烤地板布卷材(长度25 m)竖立式放置在带通

风透气孔的铁制托盘上,并通过人工将地板布卷材松卷,地板布的TVOC测试取样部位为卷材最外层中部,地板布卷材的烘烤状态及取样部位如图4所示,地板布卷材烘烤后TVOC含量测试结果如表2所示。



图4 地板布卷材烘烤的松卷状态及取样部位

Fig. 4 Loose roll states during floor cloth rolls baking and sampling site

表2 地板布烘烤后TVOC含量测试结果

Tab. 2 Test results of TVOC contents of floor cloths after baking

地板布	烘烤条件	TVOC含量/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
SBR/HS	3轮(45℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	5.8
地板布	3轮(55℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	3.7
	6轮(55℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	0.6
	6轮(55℃烘烤6h、通风2h),未晾放	1.7
EPDM地	70℃烘烤6h、通风2h,晾放48h	4.6
板布	2轮(70℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	3.2
	90℃烘烤6h、通风2h,晾放48h	1.6
	2轮(90℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	0.7
	3轮(90℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	0.2
	120℃烘烤6h、通风2h,晾放48h	0.2

注:同样条件进行3次平行测定,取每组试验数据进行有效性分析后的平均值。

由表2可知,随着烘烤温度的升高,地板布的VOC含量明显减小^[12],即TVOC释放量明显增大。这说明采用烘烤加晾放的方式对地板布的TVOC控制可起到较好的作用^[13]。

考虑到地板布材料的老化情况,SBR/HS地板布卷材烘烤温度建议控制在60℃左右(不能低于45℃),EPDM地板布卷材烘烤温度控制在100℃左右。

2.2.2 不同部位的TVOC测试

对不同烘烤条件和不同取样部位的地板布进行了TVOC含量测试,结果如表3所示。

由表3可知:SBR/HS地板布卷材在竖立式放置和人工松卷状态下进行烘烤,卷头部位烘烤效果较好,卷中部位的TVOC含量为卷头部位的8

表3 不同烘烤条件和不同取样部位的地板布的TVOC含量测试结果

Tab. 3 Test results of TVOC contents of floor cloth rolls under different baking conditions and sampling sites

地板布	烘烤条件	取样部位	TVOC含量/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	
SBR/HS地板布	6轮(55℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	卷头	0.6	
		卷中	4.8	
		卷芯	2.8	
EPDM地板布	2轮(90℃烘烤6h、通风2h),晾放48h	卷头	0.7	
		卷中	3.2	
		卷芯	2.3	
	120℃烘烤20min+150℃烘烤20min+170℃烘烤20min,晾放48h	卷中	1.1	
		120℃烘烤30min+150℃烘烤30min+170℃烘烤30min,晾放48h	卷中	0.6

注:同表2。

倍,卷芯部位的TVOC含量为卷头部位的4.6倍;EPDM地板布卷材也是卷头部位烘烤效果较好,在2轮90℃烘烤条件下卷中部位的TVOC含量为卷头部位的4.6倍,卷芯部位的TVOC含量为卷头部位的3.3倍。

轨道交通车辆用橡胶地板布大都成卷竖立烘烤,由于地板布卷材外卷层与内卷层之间的间距难以很好地控制,为了在实际取样时便于操作并减少因取样而造成的浪费,目前均在地板布卷材卷头部位取样。

对于地板布卷材来讲,烘烤在实际操作方面有一定的困难。地板布卷材的人工松卷程度会有一些的差异性,而且烘烤环境、受热程度及透气性方面也会存在不同程度的差异,松卷时若卷层之间缝隙过大会导致竖立式地板布卷材因受热变软而倾倒或者局部变形,若卷层之间间隙过小会造成地板布卷材外卷层与内卷层受热及烘烤效果不同。如果没有标准的工装和工具来量化松卷程度,卷层与卷层之间的间距等因素全靠人为判断,实际操作时很难保证烘烤均一性。

针对上述问题,本工作采用单层通过式连续烘道方式对地板布进行烘烤试验。从试验数据来看,采用单层通过式连续烘道方式烘烤,烘烤时间长于60 min时,地板布的TVOC释放量基本可以控制在 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以内,而且单层通过式连续烘道烘烤方式的烘烤效率也比成卷烘烤明显提高,同时地板布卷材的TVOC含量控制也能得到保证。

2.3 新技术的应用

针对目前地板布的TVOC释放量、甲醛释放量及气味等级等综合性环保技术要求,就目前市场主要通过烘烤加晾放的处理来提高地板布卷材环保性的方式,从综合生产的实际可操作性与产品质量的稳定性看,整卷烘烤的方式对于地板布的TVOC控制可行性较差,存在产品质量不稳定性;单层通过式连续烘道烘烤方式可操作性较强,烘烤效果较好,产品质量也可得到有效控制,但是连续式烘道设备占地面积比较大,设备费用较高。

为对地板布的TVOC来源物质进行逐项分析与溯源试验,我公司投入大量的人力与物力从各种材料自身的TVOC释放量和释放速率着手,进

行了大量试验与数据分析对比,同时对不同材料的TVOC释放速率与温度、时间建立了对应关系,筛选出适合地板布制造工艺路线及设备特点的材料;从胶料的反应机理及配合剂的溶解饱和度进行分析,通过胶料配方的单变量与多变量的正交试验,设计出优化胶料配方;改进胶料和地板布的加工工艺和设备,制得的地板布不再需要烘烤后处理,其TVOC含量也能保持较低的水平。

3 结论

(1)在室温自然环境下,混炼胶的TVOC以相对匀速状态向外释放,EPDM混炼胶的TVOC释放量和释放速率均小于SBR/HS混炼胶。

(2)随着混炼胶停放时间的延长,硫化胶的TVOC初始释放量和初始释放速率明显减小;SBR/HS硫化胶的TVOC释放量和释放速率大于EPDM硫化胶;两种混炼胶在室温自然环境下停放6~8个月后,硫化胶的TVOC释放初始量较小。

(3)地板布卷材在室温自然环境下停放60~70 d,地板布的TVOC释放量基本可以控制为约 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(4)烘烤加晾放的后处理方式对地板布的TVOC控制可起到较好的作用。

(5)采用地板布整卷竖立式烘烤方式,卷头部位烘烤的效果较好,卷中部位中的TVOC含量为卷头部位的4倍以上,卷芯部位中的TVOC含量为卷头部位的3倍以上。

(6)地板布卷材采用单层通过式连续烘道方式烘烤,烘烤时间不短于60 min,地板布的TVOC释放量基本可以控制在 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下。

参考文献:

- [1] 王亦军. 中国高速铁路建设回顾与发展思考[J]. 铁道经济研究, 2016(1): 6-11.
WANG Y J. Review and prospection of China's high-speed railway[J]. Railway Economics Research, 2016(1): 6-11.
- [2] 中国铁道科学研究院集团有限公司标准计量研究所. 机车车辆非金属材料及室内空气有害物质限量: TB/T 3139—2021[S]. 北京: 中国铁道出版社有限公司, 2021.
- [3] 住房和城乡建设部建筑制品与构配件标准化技术委员会. 建筑装饰装修材料挥发性有机物释放率测试方法——测试舱法: JG/T 528—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

- [4] 胡冠九,穆肃,张祥志,等.空气中挥发性有机物污染状况及健康风险评估[J].环境监控与预警,2020,2(1):5-7,43.
HU G J, MU S, ZHANG X Z, et al. Current situation with volatile organic compound pollution in air and health risk assessment[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2020, 2(1): 5-7, 43.
- [5] 刘雅倩,张文楼,刘琪,等.地铁车厢内挥发性有机物污染水平及对健康人群心电图指标的影响[J].首都公共卫生,2020,14(1):13-15.
LIU Y Q, ZHANG W L, LIU Q, et al. The pollution level of volatile organic compound in metro carbins and its influence on ECG electrocardiographic indicators in healthy people[J]. Capital Journal of Public Health, 2020, 14(1): 13-15.
- [6] 苍飞飞,桓宇,牛聃葳,等.炭黑的总挥发性有机物分析[J].橡胶工业,2021,68(8):621-625.
CANG F F, HUAN Y, NIU D W, et al. Analysis of total volatile organic compounds of carbon black[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(8): 621-625.
- [7] 苍飞飞,牛聃葳,曲晶明,等.硫化橡胶有机挥发物成分研究[C].“万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集.苏州:中国化工学会橡胶专业委员会,2018:455-462.
- [8] 张博宇.轮胎橡胶中挥发性有机化合物的溯源及配方优化[D].北京:北京化工大学,2021.
ZHANG B Y. Tracing and formulation optimization of volatile organic compounds in tire rubber[J]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [9] 石卫兵,李莉,张春娇,等.后处理措施对橡塑地板布挥发性有机物释放的影响[J].材料科学与工程学报,2021,39(6):1035-1041.
SHI W B, LI L, ZHANG C J, et al. Effect of aftertreatment on the volatile organic compound emissions of rubber and plastic floor covering[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2021, 39(6): 1035-1041.
- [10] 石卫兵.轨道车车内地板布中挥发性有机物(VOC)的测试方法研究[J].广东化工,2020,47(7):211-212.
SHI W B. Method for the determination of volatile organic compound of rail vehicles[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(7): 211-212.
- [11] International Organization for Standardization. Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials—Bag method: ISO 12219—2012[S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 2012.
- [12] 吴绍利,何小刚,张忠新,等.橡塑地板布挥发性的研究[J].弹性体,2016,26(6):63-66.
WU S L, HE X G, ZHANG Z X, et al. Volatile compound of rubber covering[J]. China Elastomers, 2016, 26(6): 63-66.
- [13] 罗传锋,彭杰,张友谊.烘烤通风对轨道车辆胶合板TVOC衰减效果的测试分析[J].铁道技术监督,2022,50(5):32-34.
LUO C F, PENG J, ZHANG Y Y. Test and analysis of attenuation effect of baking ventilation on plywood TVOC of railway vehicles[J]. Railway Quality Control, 2022, 50(5): 32-34.

收稿日期:2023-10-26

Analysis and Control on TVOC Emission of Rubber Floor Cloth for Rail Transit Vehicle

HE Xiaogang¹, LI Honggang¹, JIAO Chen², WEI Zhi¹, LYU Bo¹, LUO Xunian¹

[1. Tieke Zongheng (Tianjin) Technology Development Co., Ltd, Tianjin 301700, China; 2. Beijing Zongheng Electro-Mechanical Technology Co., Ltd, Beijing 100181, China]

Abstract: Taking styrene butadiene rubber/high vinyl rubber and ethylene-propylene-diene rubber floor cloths as the research objects, the total volatile organic compound (TVOC) emission of the rubber floor cloth (referred to as floor cloth) for rail transit vehicle was analyzed, and its control method was studied. The results showed that the long-time (6~8 months) parking of compounds and baking and parking of the floor cloth played good roles in reducing the TVOC emission of the floor cloth. The TVOC emission of the floor cloth could be controlled about $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ after natural parking for 60~70 d. The TVOC emission of the floor cloth with different sampling positions varied greatly through the whole roll vertical baking method, and this baking method made it difficult to effectively control the TVOC content of the floor cloth. The single-layer continuous baking method could reduce the TVOC emission of the floor cloth. Scientific compound formulation design and lean processing technology were effective ways and research directions to reduce TVOC content of the floor cloth.

Key words: rail transit vehicle; rubber floor cloth; TVOC; emission