

# 橡胶地板气味特性的研究

何小刚,李长兴,魏 智

[铁科纵横(天津)科技发展有限公司,天津 301700]

**摘要:**分析橡胶地板的气味来源,并提出相应的优化措施。结果表明:橡胶和硫化体系是橡胶地板气味的主要来源,不同橡胶及硫化体系的气味等级差别较大;补强填充剂(包括补强剂、填充剂和阻燃剂)和防老剂的气味较小,不同补强填充剂和防老剂的气味差别不大。通过优化胶料配方、优选低气味环保原材料、对产品进行通风和停放等后处理以及加入除味剂可以在一定程度上减小橡胶地板的气味。

**关键词:**橡胶地板;三元乙丙橡胶;气味;补强填充剂;硫化体系;除味剂;优化配方

**中图分类号:**TQ336.7;TQ330.7

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2019)12-0928-04

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2019.12.0928



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

近年来,随着公共安全和环保要求的不断提高,对适用于大型公共场所的环保阻燃型室内地面装饰材料的需求日益凸显。公共场所因人员密集、铺装面积大、突发情况多等特点,对地面装饰材料有更高的要求。传统的陶瓷地砖虽然品种繁多、价格低廉,但承重能力较差,易碎且不便维修;以大理石为代表的石材地板虽然承重能力强,经久耐用,但价格昂贵,且防滑性较差,存在一定的安全隐患。橡胶地板具有耐磨、防滑、耐油、耐化学品腐蚀、色彩鲜艳、承重能力强、易铺装维修等特点,与传统的聚氯乙烯地板相比具有较好的安全性和环保性<sup>[1]</sup>,同时橡胶地板能够很好地吸收人行走和行李箱滚轮滚动产生的噪声,且脚感舒适。

由于大多数橡胶和配合剂本身存在一定的气味,因此市售的橡胶地板多存在气味问题<sup>[2-3]</sup>。随着人们生活水平的提高以及对环保和自身健康的重视,对空气质量的要求不断提高。其中气味作为相对敏感的空气质量指标之一,最易被人感觉,同时也是消费者对产品质量最直观的认识。

本工作分析橡胶地板气味的主要来源,并提出相应的优化措施。

**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,主要从事橡塑产品的研究和开发工作。

**E-mail:**13439220957@163.com

## 1 实验

### 1.1 原材料

天然橡胶(NR),白绉胶、1#烟胶片 and 3#胶清胶,进口产品。异戊二烯橡胶(IR),牌号2200,进口产品。丁苯橡胶(SBR),牌号1502,SBR1502-1,SBR1502-2和SBR1502-3分别为国内3个企业产品。顺丁橡胶(BR),牌号9000,国产产品。三元乙丙橡胶(EPDM),牌号S505A,4770R和4570,进口产品;牌号4045,国产产品。高苯乙烯橡胶,牌号630,进口产品;牌号68,国产产品。防老剂MB,2246和264,国产产品。其他配合剂均为市售品。

### 1.2 配方

橡胶 100,补强填充剂(包括补强剂、填充剂和阻燃剂) 80,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 1,微晶蜡 2,硫化剂 2.5,促进剂 2。

### 1.3 主要设备和仪器

X160A型开炼机,青岛化工机械厂产品;XSM-05型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;P-50-CPD-2L型平板硫化机,磐石油压工业(安徽)有限公司产品;GT-7017型老化箱,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;SQP QUINTIX513-1CN型电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国孟山都公司产品。

## 1.4 试样制备

将生胶投入密炼机,塑炼3 min,依次加入活化剂、促进剂、防老剂、白炭黑混炼5 min,再加入其余补强填充剂,混炼4 min,排胶至开炼机,加入硫化剂,左右割刀3次,调整辊距为0.8~1.2 mm,薄通6次,混炼均匀后下厚度为(2±0.3) mm的胶片。混炼胶停放12~24 h,在平板硫化机上硫化,硫化条件为(170±2) °C/(12±1) MPa×10 min。

## 1.5 气味测试

气味测试依据标准VDA 270—1992<sup>[4]</sup>。该标准将气味定为以下6个等级:1级(无气味),2级(有气味,但无不适感),3级(有明显气味,但无不适感),4级(有不适感),5级(有强烈不适感),6级(气味无法接受)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气味分析

橡胶地板气味主要由胶料组分及其第三产物产生。橡胶地板胶料组分主要可以分为橡胶、补强填充剂、活性剂、增塑剂、防老剂和硫化剂。

#### 2.1.1 橡胶

##### 2.1.1.1 NR

NR由橡胶树分泌的胶乳制备,其成分较为复杂,主要成分为聚异戊二烯,同时含有少量的蛋白质、脂肪酸和醛类等低相对分子质量化合物。由于NR产自于橡胶树,受橡胶树树龄和生长环境以及加工工艺等因素影响较大,质量参差不齐。单就气味而言,不同牌号的NR之间相差较大。例如白绉胶颜色较浅,质地均匀,无明显异味;烟胶片因加工过程中有熏烟工序,有明显的烟熏气味;胶清胶是由浓缩胶乳时分离出的胶清制得,蛋白质含量较大,有明显的腐臭气味。NR产生臭味的主要成分是戊酸类和丁酸类物质<sup>[5]</sup>。

##### 2.1.1.2 IR

IR又被称为“合成天然橡胶”,其主要成分亦为聚异戊二烯,按合成催化体系不同可分为齐格勒-纳塔体系、锂系和稀土系产品<sup>[6]</sup>,其纯度大于NR,有酸辛气味。

##### 2.1.1.3 SBR

SBR为目前用量较大的合成橡胶,市面上种

类及牌号较多,聚合方式包括乳液聚合和溶液聚合,还可分为充油型和非充油型、污染型和非污染型。由于橡胶地板通常为浅色制品,因此须选择非污染性SBR(SBR1502)。由于SBR是由丁二烯和苯乙烯聚合而成,因此具有一定的苯乙烯的气味,生产厂家不同,其气味区别较大。

##### 2.1.1.4 BR

BR是由丁二烯聚合而成的结构规整的合成橡胶,根据催化剂不同可分为镍系、钴系、钛系和稀土系产品<sup>[7]</sup>。由于BR在聚合过程中通常选择环保型溶剂油作为溶剂,因此气味较小,但仍有酸辛气味。

##### 2.1.1.5 EPDM

EPDM是乙烯、丙烯和少量第三单体的共聚物。由于主链结构饱和度较高,因此其具有优良的耐腐蚀性和耐老化性。EPDM按合成工艺可分为溶液聚合、悬浮聚合和气相聚合产品,以溶液聚合产品为主;按催化体系可分为齐格勒-纳塔催化体系和茂金属催化体系产品。第1代齐格勒-纳塔催化体系为钒(V)系催化体系,主催化剂为VCl<sub>4</sub>,V(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>,VOCl<sub>3</sub>和VO(OR)<sub>3</sub>等;第2代齐格勒-纳塔催化体系为钛(Ti)系催化体系,主催化剂为TiCl<sub>3</sub>和TiCl<sub>4</sub>。茂金属催化体系为近年发展较快的催化体系,其催化合成的EPDM具有聚合活性高、相对分子质量分布窄、单体结合均匀、微观结构可调和物理性能优异等特点<sup>[8]</sup>。就气味而言,由于茂金属催化体系的用量和残余物含量小,因此其EPDM的气味略小于齐格勒-纳塔催化体系EPDM。整体而言,EPDM的气味普遍较小。

各种橡胶的气味测试结果见表1。

由表1可见:白绉胶、EPDM4470R和EPDM4570

表1 不同种类橡胶气味测试结果

胶种	气味等级	胶种	气味等级
白绉胶	4	BR9000	4.5
烟胶片	4.5	EPDMS505A	4.5
胶清胶	6	EPDM4770R	3.5
IR2200	4.5	EPDM4570	3.5
SBR1502-1	5	EPDM4045	5
SBR1502-2	5	高苯乙烯橡胶630	5
SBR1502-3	6	高苯乙烯橡胶68	6

的气味相对较小;对同一胶种,合成催化剂不同导致其气味有所差别,例如茂金属催化剂合成的EPDM4770R和EPDM4570的气味较齐格勒-纳塔催化合成的EPDM4045小很多。

### 2.1.2 补强填充剂

由于橡胶地板大都为浅色制品,因此其胶料的补强剂基本为白炭黑,填充剂主要为陶土、轻质碳酸钙、强微粉和重晶石,阻燃剂主要为氢氧化镁、氢氧化铝、阻燃剂FR588和硼酸锌。各种补强填充剂的气味测试结果见表2。

表2 各种补强填充剂的气味测试结果

补强填充剂	气味等级	补强填充剂	气味等级
白炭黑	3	氢氧化镁	3
陶土	3	氢氧化铝	3
轻质碳酸钙	3	阻燃剂FR588	3.5
强微粉	3	硼酸锌	3.5
重晶石	3		

由表2可见:补强填充剂大都为矿物质,气味差别不大;与橡胶相比,补强填充剂的气味等级较低。

### 2.1.3 防老剂

由于受颜色及环保要求限制,供橡胶地板胶料选择的防老剂品种不多,主要防老剂的特性及气味测试结果见表3。

由表3可见,防老剂的气味等级稍大于补强填充剂。

### 2.1.4 硫化体系

#### 2.1.4.1 硫黄硫化体系

硫黄硫化体系主要成分为硫黄和促进剂,按照硫黄与促进剂配比不同可分为常规硫化体系、有效硫化体系和半有效硫化体系。由于硫黄参与胶料的交联反应,因此导致硫黄硫化体系橡胶地板的气味均较大。主要原因因为在胶料复杂的硫化反应过程中产生了硫化氢、二氧化硫和硫化碳等物质<sup>[9]</sup>。

表3 主要防老剂特性及气味测试结果

项 目	防老剂MB	防老剂2246	防老剂264
化学名称	2-巯基苯并咪唑	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	4,4'-双(2,2-二甲基苄基)二苯胺
外观	白色或淡黄色结晶粉末	白色或乳白色结晶粉末	白色或浅灰色细小晶体
特性	无毒,无味,对热氧老化、天候老化及静态老化有中等防护作用	无毒,略有酚味,对屈挠、热、暴晒龟裂都具有防护作用	无毒,略有气味,对热、光、臭氧、屈挠等老化有较好的防护效能
气味等级	4	3.5	3.5

测试得到硫黄硫化体系的气味等级为5.5。

#### 2.1.4.2 过氧化物硫化体系

过氧化物硫化体系主要作为EPDM等高饱和度橡胶的硫化体系。过氧化物在硫化温度下分解出自由基,参与硫化反应,使橡胶产生C—C交联键。常用的过氧化物有过氧化二异丙苯(DCP)和二-(叔丁基过氧化异丙基)苯(BIPB)。过氧化物的交联机理为:在硫化过程中过氧化物的过氧键受热发生均裂解反应而生成烷氧自由基,其从聚合物链上夺取氢原子,生成稳定的过氧化物分解产物和聚合物自由基,然后两个自由基之间结合形成C—C交联键。

DCP为无色透明结晶体,自身无味,但在硫化过程中受热分解生成甲烷、苯乙酮和二甲基苄醇,苯乙酮残留在橡胶制品中不易挥发,具有较强的刺激性气味<sup>[10]</sup>。

BIPB为白色粉末,自身无味,在硫化过程中受

热分解生成甲烷、丙酮等易挥发物质或二醇等无气味化合物,因此其橡胶制品气味相对较小<sup>[11]</sup>。

测试得到DCP和BIPB的气味等级分别为6和4.5。

## 2.2 减小气味的方法

### 2.2.1 组分优选

橡胶地板的气味源自胶料组分,因此减小其气味的主要方法是选用气味较低或无气味橡胶、补强剂、防老剂等,选用不产生刺激性气味的硫化体系,也可对这些组分原材料进行改性处理。

### 2.2.2 产品后处理

采取对硫化后有气味的橡胶制品进行热处理,可减小产品异味,如放入烘箱加热或热水中蒸煮。该方法可在一定程度上减小橡胶制品的气味,但同时会损失部分产品性能。

无论是对混炼胶还是硫化橡胶地板都可以采取烘烤、通风、水浴等方式减小气味。但是对于橡

胶地板这种尺寸相对较大的产品,后处理最有效的方法之一就是进行连续高温烘烤,一般烘烤温度不超过80℃,烘烤时间为3~8h,具体的烘烤时间可根据胶料配方而定。如果橡胶地板靠展开、通风自然放味,停放15~30d,气味有一定程度减小,但是仍然能明显闻到气味;停放30~60d,气味会减小很多,仅剩轻微气味。如果橡胶地板包装后停放,停放半年之内气味减小程度依然很低。

### 2.2.3 加入除味剂

目前市场上用于去除橡胶制品异味的除味剂种类较多,主要分为3类。

(1) 气味遮盖剂:其主要成分为芳香剂。用香味掩盖橡胶制品的异味,效果往往不甚明显,有时还会起到相反的作用,使气味更加严重。

(2) 气味吸附剂:其以单孔或多孔结构的硅酸盐为主,对橡胶制品内部的小分子易挥发物质进行物理吸附,从而起到除味的作用。但使用这种除味剂的橡胶制品往往在使用初期效果明显,使用一段时间后由于除味剂吸附饱和而丧失除味功能。

(3) 反应型除味剂:其可在胶料加工过程中与所产生的气味性化合物进行反应,从而消除橡胶制品的异味。此类除味剂可相对有效去除橡胶制品的气味,但由于橡胶制品胶料的配方差异性较大,所产生的气味性化合物不尽相同,要找到适合制品自身的有效除味剂,需要分析胶料组分的反应机理及其所产生的第三产物,才能有效达到降低制品气味的效果。

### 2.3 优化配方

根据大量的试验及数据分析,筛选出各种气味较低的原材料,得到橡胶地板气味优化的胶料配方如下:EPDM4570 100,白炭黑 30,氢氧化镁 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 15,防老剂264 1,微晶蜡 2,除味剂 2,硫化剂 2.5,硫化助剂 2。

将硫化后的优化配方橡胶地板常温停放24h,进行气味等级的检测,24,40和80℃下检测的橡胶

地板的气味等级分别为3,3和3.5。

### 3 结论

通过对橡胶地板胶料组分的气味分析,得到以下结论。

(1) 橡胶是橡胶地板气味的主要来源,胶清胶、SBR和高苯乙烯橡胶的气味较大;不同生产厂家和生产方式制得的同种橡胶气味有一定差异。

(2) 补强填充剂大都为矿物质材料,气味相对较小。

(3) 防老剂的气味稍大于补强填充剂,不同防老剂气味略有不同。

(4) 硫化体系的气味较大,不同硫化体系的气味差别也较大。

通过合理设计胶料配方、优选低气味环保原材料、对产品进行通风和停放等后处理以及加入反应型除味剂可以在一定程度上减小橡胶地板的气味。

### 参考文献:

- [1] 刘容宏,李宁,张维. 塑胶跑道典型项目的检测分析[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1416-1418.
- [2] 谢忠麟. 橡胶制品应对环保法规[J]. 橡胶工业, 2016, 63(9): 567-573.
- [3] 谢忠麟. 橡胶制品应对环保法规(续一)[J]. 橡胶工业, 2016, 63(10): 627-633.
- [4] VDA 270—1992, 汽车内饰件的气味分析[S].
- [5] 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.
- [6] 江皖兰. 全球异戊橡胶生产概貌[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(1): 37-42.
- [7] 张海荣. 顺丁橡胶(BR 9000)[J]. 石油科技论坛, 2015(S1): 190-192.
- [8] 徐宏彬,马达锋,梅利,等. 乙丙橡胶的合成及其发展现状[J]. 化工学报, 2018, 69(11): 4614-4624.
- [9] 张刚刚,梁宽,史金炜,等. 橡胶制品生产过程低VOCs技术进展:从材料到工艺[J]. 高分子通报, 2019(2): 81-89.
- [10] 王明超,马新刚,凌玲,等. EPDM绝热层用交联剂DCP热分解机理研究[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(1): 73-78.
- [11] 谭永生,崔敏华. DCP与BIPB的热分解及交联机理[J]. 高桥石化, 2008(3): 14-19.

收稿日期:2019-07-30