

汽车橡胶密封条析出物的测试与分析

桓宇¹, 苍飞飞^{2*}

[1. 瀚德(中国)汽车密封系统有限公司, 北京 100020; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143]

摘要:介绍汽车橡胶密封条析出物的测试与分析方法。用裂解气相色谱/质谱分析密封条析出物,用傅里叶红外光谱分析汽车漆板油漆,用模拟试验推测密封条可能析出的配合剂,并对析出风险较大的配合剂进行污染性试验。结果表明,本分析是因橡胶密封条中的促进剂DPG-80析出而导致汽车漆板污染。在密封条析出物分析时应综合考虑析出物在析出过程或测试过程可能会发生二次反应而掩盖其本身结构。

关键词:橡胶密封条;析出物;裂解气相色谱/质谱;红外光谱;汽车

中图分类号:O657.3;TQ336.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)04-49-04

汽车橡胶密封条是汽车的重要零部件之一,广泛用于车门、车窗、车身、座椅、天窗、发动机箱和后备箱等部位,具有防水、密封、隔音、防尘、防冻、减振、保暖及节能的作用,因此其配方设计非常重要。汽车橡胶密封条应具有优异的耐老化性能、耐高低温性能和耐化学介质性能以及良好的弹性和抗压缩变形性能,长期使用不会龟裂或变形,在 $-50\sim+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内能维持较好的密封性能。三元乙丙橡胶(EPDM)具有良好的耐天候老化性能、耐臭氧老化性能、耐化学介质性能、弹性和抗压缩变形性能,较宽的使用温度范围($-40\sim+120\text{ }^{\circ}\text{C}$),因此汽车用橡胶密封条主要采用EPDM及其与其他材料复合而成。

橡胶密封条安装方便、牢固可靠,但使用中可能出现喷霜问题。由于胶料配方不同,不同橡胶密封条喷霜原因也千差万别,这给解决橡胶密封条喷霜问题带来了很大难度。本工作通过实例分析汽车橡胶密封条析出物,查找橡胶密封条喷霜物质。

1 汽车橡胶密封条喷霜现象

某橡胶密封条生产厂家为某汽车企业提供了一批汽车橡胶密封条,密封条按照要求安装完毕,在汽车准备出厂时,发现在密封条下面的白色车

板上出现了黄色析出物(如图1所示)。

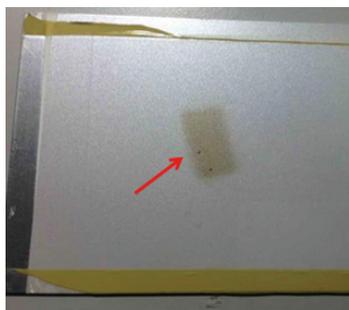


图1 在汽车车板上出现的析出物

2 实验

2.1 方案设计

为了分析析出物成分,查找析出原因,设计了试验方案(如图2所示)。

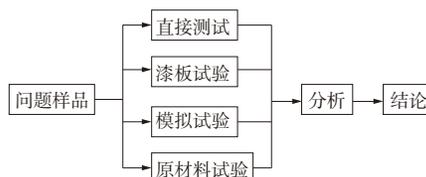


图2 试验方案

2.2 主要仪器

7890A-5975C型裂解气相色谱/质谱(Py-GC/MS)仪,美国安捷伦公司产品;IR50型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,配有衰减全反射(ATR)检测器,美国尼高力仪器公司产品。

作者简介:桓宇(1988—),男,天津人,瀚德(中国)汽车密封系统有限公司工程师,学士,主要从事密封制品性能研究。

*通信联系人

3 结果与讨论

3.1 车板析出物Py-GC/MS分析

在图1所示的车板异物区和车板空白区同时用丙酮采样,对样品进行Py-GC/MS分析(裂解器温度为300℃,载气为氦气,以10℃·min⁻¹的升温速率从室温升温到300℃)。车板异物区和空白区样品的总离子流色谱如图3所示。

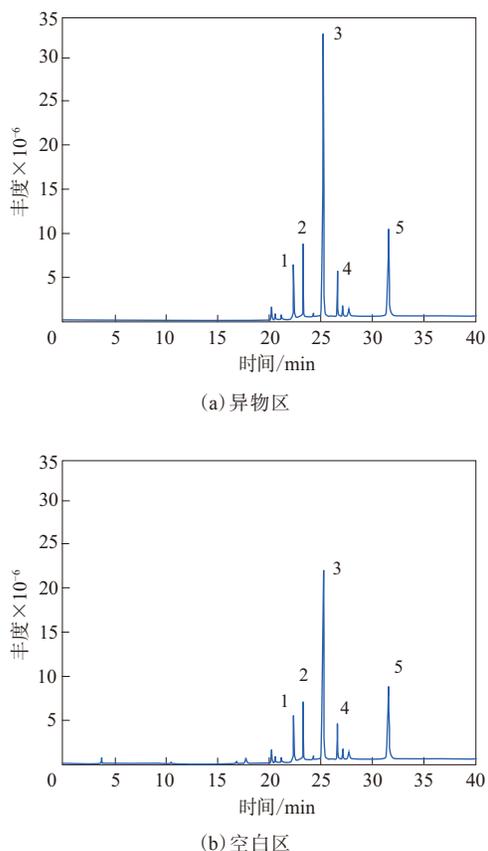


图3 车板异物区和空白区样品的GC/MS总离子流色谱

从图3可以看出,车板异物区和空白区的总离子流色谱的重合度较高,在相同时间处均出现明显的峰(峰1—5),其中峰3对应的物质为油酸酰胺,其他峰对应的物质结构与油酸酰胺的结构相似,因此推断析出物为油酸酰胺及其工业副产物或加工过程中出现的衍生物。

由于在异物区和空白区样品的GC/MS总离子流色谱中都发现了油酸酰胺,说明油漆或/和密封条胶料配方中可能含有油酸酰胺类似物质,但Py-GC/MS分析过程中的升温会使样品以及密封条在硫化过程中的高温会使配合剂发生变化,因此从GC/MS分析结果不能直接判断出密封条中哪

种物质析出并导致了汽车车漆污染。

3.2 漆板FTIR分析

抽取两种不同汽车厂家的漆板,用丙酮淋洗漆板采样,然后将样品进行ATR-FTIR分析,得到的FTIR谱如图4所示。

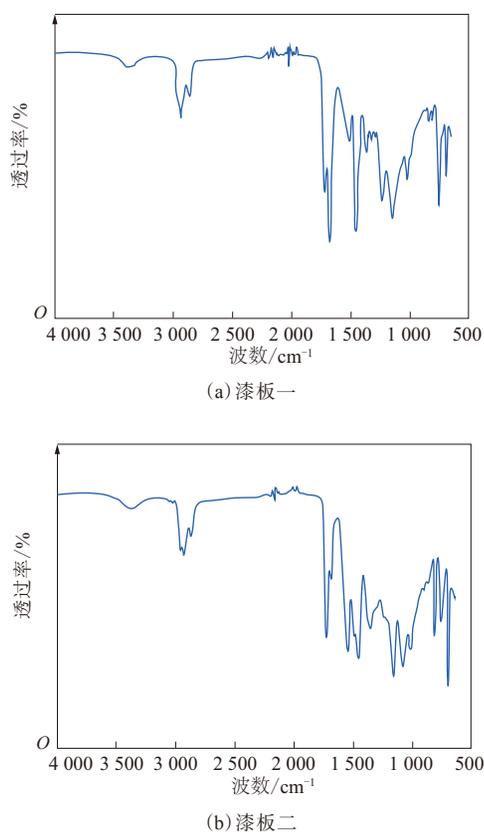


图4 油漆样品的FTIR谱

从图4可以看出:在两个油漆样品的FTIR谱上均有一CH₂—的伸缩振动峰、C=O的伸缩振动峰、O—H的振动峰、C—N的伸缩振动峰、—CH₃的C—H的弯曲振动峰、C—O—C的伸缩振动峰、C=N的骨架振动峰、单取代苯环上C—H的面外振动峰,两个漆板的FTIR谱极其相似,未发现明显不同的官能团。

3.3 密封条模拟试验

将密封条样品横向分成两部分(上部和下部),进行两项试验。①老化试验,即分别将密封条上部和下部放到漆板上,并将其放入老化箱中进行100℃×4h的老化试验;②水抽出处理,即将密封条下部和上部样品分别切成粒状,胶粒用蒸馏水进行100℃×4h的抽取后取出,冷却,放在漆板上。试验结果如图5所示。



图5 模拟试验结果

从图5可以看出,密封条下部经过老化后在漆板上未出现异物,其胶粒抽出处理的水溶液比较清澈;密封条上部经老化后在漆板上出现异物,其胶粒抽出处理的水溶液颜色较深。将密封条下部和上部胶粒抽出处理的水溶液分别烘干,对得到的粉末(如图6所示)进行下一步分析。

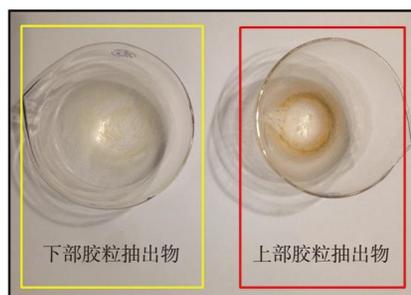


图6 密封条胶粒抽出物

对密封条胶粒抽出物进行Py-GC/MS分析,并结合NIST08谱库比对分析得出密封条抽出物中含有11种比较明显的化合物:二丙酮醇、异氰酸苯酯、苯胺、异硫氰酸酯、苯并噻唑、2-吡啶乙腈、环烷烃、2-氨基苯并噻唑、2-甲硫基苯并噻唑、间羟基二苯胺、2-硫基苯并噻唑。这些化合物可能来自于异氰酸酯的分解产物、促进剂DPG80的分解产物、促进剂M的分解产物、促进剂DPTT的分解产物、软化剂的分解产物。

对密封条中析出风险较大的化合物如促进剂DPTT、促进剂M、促进剂DPG-80、硫化剂S-80、石蜡油进一步分析。

3.4 配合剂污染性试验

对密封条析出风险较大的5种配合剂进行污染性试验,即将配合剂放在漆板上,置于烘箱中进行 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ 试验。通过肉眼观察的污染性试验结果如表1所示。

表1 不同配合剂污染情况

配合剂	污染性	配合剂	污染性
促进剂DPTT	明显	硫化剂S-80	不明显
促进剂M	明显	石蜡油	不明显
促进剂DPG-80	明显		

从表1可知:硫化剂S-80和石蜡油对漆板污染不明显;促进剂DPTT、M和DPG-80对漆板污染明显,其中促进剂DPG-80在漆板上的污染物与汽车厂提供的样品污染物极为相似,由此判断密封条中的促进剂DPG-80析出并导致白色漆板污染。

3.5 小结

(1)GC/MS分析可知车板污染物为酰胺类化合物,但无法直接推断导致车板污染的密封条析出物。

(2)不同漆板油漆样品的FTIR谱差异不大,未发现明显的不同官能团。

(3)通过模拟试验,推测是密封条中促进剂DPG-80、促进剂M、促进剂DPTT和石蜡油等析出而对白色汽车车板造成污染,其中促进剂DPG-80可能是对车板污染贡献度最大的物质。进一步分析,析出的促进剂DPG-80在Py-GC/MS仪测试的程序升温过程中分解出的胺类物质又发生了二次反应,因此在Py-GC/MS分析中没有检测到促进剂DPG-80。

3.6 整改方案

根据测试结果,对密封条生产企业提出整改方案:(1)调整密封条胶料配方,用功能相似的其他促进剂替代促进剂DPG-80,同时调整密封条加工工艺,提高密封条的交联密度。(2)在密封条配方设计时要考虑密封条析出物与油漆中的活性成分发生化学反应的可能性,从而从源头上清除污染物产生。

4 结语

本工作采用Py-GC/MS和ATR-FTIR谱、模拟试验和污染性试验分析汽车橡胶密封条析出物。本研究说明对橡胶制品析出物的分析不能只是对其进行简单的测试,应综合考虑析出物在析出过程或测试过程可能会发生掩盖其本身结构的二次反应。

收稿日期:2017-10-09

Test and Analysis of Migrated Substances of Automobile Rubber Seal

HUAN Yu¹, CANG Feifei²

[1.Henniges (China) Sealing Systems Co., Ltd, Beijing 100020, China; 2.Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China]

Abstract: In this paper, test and analysis methods on the migrated substances of automotive rubber seal were introduced. The migrated substances were analyzed by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and the automobile paint was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy. The possible migrating ingredients in seal were then analyzed by simulation test, and pollution test was carried out for the ingredients with high migrating risk. The results showed that the migration of accelerator DPG-80 in seal led to the contamination of automobile painting plate. During the analysis, the possibility that migrated substance could have secondary reactions in the migration process or test process which might change its original structure should be carefully taken into consideration.

Keywords: rubber seal; migrated substance; pyrolysis gas chromatograph/mass spectrometry; infrared spectrum; automobile

阿朗新科Keltan[®] Eco成为2018年世界杯 官方比赛用球原料

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

2018年世界杯官方比赛用球于2017年12月1日正式揭晓,其使用了全球领先的合成橡胶企业阿朗新科研发的生物基三元乙丙橡胶(EPDM)产品Keltan[®] Eco。

Keltan[®] Eco 6950是Telstar 18球皮正下方海绵橡胶层的主要成分,可以作为足球的缓冲垫,并在比赛中提供最佳的弹性。海绵橡胶层材料必须满足严苛的密度、硬度和质量等性能要求,并且具备良好的可加工性。但对该层材料来说,最重要的功能性要求是弹性和回弹性。

“对我们来说,生态可持续性选择世界杯比赛用球材料的基本标准。”阿迪达斯足球运营项目经理Stefan Bichler表示,“我们希望使用高科技材料来研发新的足球,这些材料必须具有令人称赞的高性能,同时兼具可持续性。”

据了解,Keltan[®] Eco具有Keltan[®]产品公认的出色技术性能,相比传统化石原料制成的EPDM毫不逊色。基于全面的Keltan[®] Eco产品组合,阿朗新科开发出了EPDM系列牌号,在节约资源的同时,减少了对石油基原料的使用,并且碳足迹显著少于那些常规工艺生产的产品。而且阿朗新科中

国团队针对客户需求,进行了大量前期检测与配方调整,以领先的技术能力和专业的服务质量来确保产品兼具优异性能与环保特性。

Keltan[®] Eco是全世界首款利用从甘蔗中提取的乙烯制成的商用EPDM。根据每种橡胶牌号的乙烯含量不同,生物基原料的比例在50%~70%。

作为阿迪达斯足球中使用的橡胶材料,Keltan[®] Eco 6950具有无定形结构和高交联密度特性,由此具有良好的低温特性,可满足最佳的弹性和回弹性要求。

目前阿朗新科有6款不同牌号的Keltan[®] Eco产品面市。阿朗新科正致力于持续促进其产品的可持续创新,满足日益严苛的环保要求,助力减少体育用品行业、汽车制造业、消费品等行业的碳足迹。在汽车制造业中,Keltan[®] Eco用于汽车车身密封件、车窗材料和其他密封件中,尤其针对新能源汽车。其他应用领域包括人造草皮和田径跑道。

阿朗新科在巴西特里福瓮基地生产生物基EPDM。生物基乙烯直接从阿朗新科的合作伙伴Braskem的工厂中通过输送管道输送至阿朗新科的EPDM生产厂。Keltan[®] Eco的独立生命周期评估与同级别的Keltan[®]产品相比,二氧化碳排放量减小了50%以上。

(黄丽萍)