

低 VOCs 轮胎橡胶配方的研究

张博宇, 陈鑫, 孙雪纯, 吴友平, 杜振霞*

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要:为降低轮胎橡胶释放的挥发性有机化合物(VOCs)的质量分数,避免对环境和人体健康造成危害,采用超声溶剂提取、气相色谱质谱联用技术对轮胎橡胶及其原材料进行定性分析,对产品中挥发性有机化合物进行了溯源,并确定了主要的挥发性有机化合物。结果表明,轮胎橡胶中 VOCs 质量较多的是烯烃、酚类和含氮类化合物,其来源于增黏树脂、防老剂以及其他添加剂。通过更换 VOCs 质量分数较低的原材料得到低 VOCs 轮胎橡胶配方,使得最终低 VOCs 橡胶配方的 VOCs 质量分数降低了 42.89%,并对其力学性能进行了测定。低 VOCs 配方的拉伸强度、撕裂强度和硬度都有不同程度的提高,新配方显示出良好的力学性能,满足使用要求。

关键词:挥发性有机化合物;气质联用;轮胎;橡胶;溯源

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0178-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.036

Research on low VOCs rubber formula for tire

ZHANG Bo-yu, CHEN Xin, SUN Xue-chun, WU You-ping, DU Zhen-xia*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to reduce the content of volatile organic compounds (VOCs) released by tire and avoid causing harm to the environment and human health, ultrasonic solvent extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry technology are utilized to qualitatively analyze tire and its raw materials. Then the source of VOCs in the tire is traced, and main VOCs in the tire are determined. Results show that VOCs with the most contents in tire rubber include olefins, phenols, and nitrogen-containing compounds, which are sources from tackifying resins, antioxidant, and other additives, respectively. A low-VOCs rubber formula for tire is obtained by replacement of raw materials with lower VOCs content, which reduces VOCs content by 42.89%. Mechanical properties of the low-VOCs rubber formula are measured. There are different degrees of improvement in the tensile strength, tear strength and hardness in the low-VOCs formula, showing good mechanical properties which can meet the requirements of use.

Key words: volatile organic compounds; GC-MS; tire; rubber; traceability

中国汽车特别是私有车辆的发展历史较短,致使中国汽车有关法规及行业标准并不完善,汽车内部空气质量就是亟待解决的问题之一^[1-2]。根据《2020 中国车内气味研究报告》显示,车内异味投诉量逐年递增,降低汽车内部挥发性有机化合物(VOCs)质量分数成为各个车企研究的重点和难点^[3]。

近年来,人们开展了大量降低 VOCs 的有关研究。许双英等^[4]开发了气质联用/气味嗅辨同步分析方法,对整车挥发性有机化合物进行半定量分析及气味评价。《轨道车辆车内空气挥发性有机物溯源研究》确认了 VOCs 的主要产生来源,测定其含量并改进零件材料降低 VOCs 的质量分数^[5]。但这些方法目前仅关注国标八项 VOCs 管控物质,对于其他挥发性有机化合物并没有关注^[6]。忽略了汽车备胎对于汽车室内空气质量的影响^[7]。

汽车备胎主体成分为合成橡胶,在轮胎制备过

程中使用了多种添加剂,导致橡胶配方复杂且需要硫化,因此通常会有难闻的气味释放,当备胎密封在后备箱也会导致车内 VOCs 的产生。为了降低备胎产生的 VOCs 对车内空气的污染,各个车企也要求轮胎生产厂家制备低 VOCs 的轮胎。

笔者采用超声溶剂提取结合气质联用法测定了备用轮胎中 VOCs 的清单,基于健康风险、气味和暴露量,确定了备用轮胎橡胶中的主要关注物质,并对这些这些化合物进行了原材料的溯源,确定了来源于哪种原材料。通过比较不同品牌的原料,选用低 VOCs 的原材料炼制备用轮胎橡胶,改善乘车空气环境,保护乘车人的身体健康。

1 材料和方法

1.1 化学制品

萃取溶剂异丙醇(色谱级), Thermo Fisher

收稿日期:2021-03-19;修回日期:2022-01-08

作者简介:张博宇(1996-),男,硕士研究生,研究方向为挥发性有机化合物检测,13366973696@163.com;杜振霞(1968-),女,博士,教授,研究方向为挥发性有机化合物检测方法研究,通讯联系人,duzx@mail.buct.edu.cn。

Scientific 生产;备用轮胎橡胶样品和橡胶原料来源于某国内轮胎厂家,橡胶原料包括合成橡胶、增黏树脂、天然橡胶、合成橡胶、促进剂和增塑剂。

1.2 样品的制备

将大块的橡胶随机切成小立方固体(尺寸为1 mm(高)×1 mm(直径)×1 mm(宽))。均匀混合样品并将其存储在密封的玻璃容器中。橡胶原料也以相同的方式进行处理。

1.3 超声辅助溶剂的萃取(UASE)

由于异丙醇既可以溶解极性较小的化合物,也可以溶解极性化合物,同时还可以较好地溶胀橡胶材料,因此用其做萃取溶剂。具体萃取过程如下:

将橡胶(2.5 g)全部浸泡在5 mL 异丙醇内,60℃下超声处理1 h,高速离心,用聚四氟乙烯膜过滤上清液,取1 μL 萃取液样品注入GC-MS 中进行分析。

1.4 GC-MS 条件

气相色谱仪:安捷伦 7890 型;色谱柱为安捷伦 HP-5 MS 色谱柱,30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚);GC 程序升温方式如下:柱箱的初始温度设定为50℃保持1 min,以10℃/min 的升温速度加热到280℃,并保持10 min;分流比为5:1。

质谱检测器传输线和电离源的温度均分别设置为280℃,配有70 eV 的EI 电离源。通过质谱库(NIST 14)对检测到的化合物进行定性分析。

1.5 轮胎橡胶配方

轮胎橡胶配方如表1所示。其中1#配方是轮胎橡胶的原始配方。其他4个配方是根据VOCs 溯源结果进行低VOCs 原材料替换所设计的,已确定以下5个配方。同时,比较了不同来源的天然橡胶、不同类型的树脂和不同类型的硫化促进剂对轮胎橡

胶 VOCs 的影响。

表1 轮胎橡胶配方

| 配方 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
|-------------|----|----|----|----|-----------|
| 天然橡胶 SPR 10 | + | - | - | - | - |
| 天然橡胶 SVR 3L | - | + | + | + | + |
| 增黏树脂 | A | A | B | C | C |
| 促进剂 DM | + | + | + | + | 促进剂 TBZTD |
| 合成橡胶 1066 | + | + | + | + | + |
| 合成橡胶 1301 | + | + | + | + | + |
| 防老剂 RD | + | + | + | + | + |
| 强威粉 | + | + | + | + | + |
| 氧化锌 | + | + | + | + | + |
| 炭黑 | + | + | + | + | + |

注:“+”表示已添加,“-”表示未添加。

2 结果与讨论

2.1 橡胶产品的挥发性有机化合物排放清单

将1#配方的初始轮胎橡胶通过异丙醇溶剂萃取,气相色谱质谱联用检测得到总离子流色谱图如图1所示。通过NIST 14 数据库对每个峰进行定性分析,轮胎橡胶释放VOCs 的清单结果如表2所示。

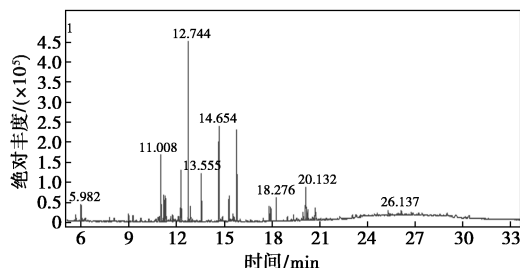


图1 轮胎橡胶 VOCs 的 GC/MS 总离子流图

表2 轮胎橡胶检出物质定性结果

| 化合物种类 | 化合物名称 | 保留时间/min | CAS 号 | 峰面积/(10 ⁶) | 峰面积百分比/% | 气味及健康危害 ^[8-9] |
|-------|-----------------------------|----------|------------|------------------------|----------|--------------------------------------|
| 酮类 | 3-戊烯-2-酮 | 5.644 | 625-33-2 | 0.27 | 0.79 | 水果味在储存时会变得刺鼻/大鼠(吸入) LCLo:250 ppm/4 h |
| | 2-氯-2-甲基环己酮 | 12.226 | 10409-46-8 | 0.54 | 1.59 | 丙酮气味 |
| | 4-(2-甲基烯丙基)四氢-2H-吡喃-2-酮 | 12.301 | | 2.04 | 5.96 | |
| 醇类 | 1-[2-甲基-3-(甲硫基)烯丙基]环己基-2-烯醇 | 12.117 | | 0.29 | 0.85 | |
| 含氮化合物 | 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉 | 12.744 | 147-47-7 | 7.34 | 21.47 | 蒸气对鼻、喉有刺激性。吸入后引起头痛、头晕、恶心。对眼睛、皮肤有刺激性 |
| | 2-(叔丁基)-1H-吡啶 | 12.883 | 1805-65-8 | 0.68 | 2.00 | |

续表

| 化合物种类 | 化合物名称 | 保留时间/ min | CAS 号 | 峰面积/ (10 ⁶) | 峰面积 百分比/% | 气味及健康危害 ^[8-9] |
|-------------|---------------------------|--------------|------------|----------------------------|--------------|---|
| 苯系物 | 苯酚 | 5.987 | 108-95-2 | 0.51 | 1.51 | 苯酚对皮肤、黏膜有强烈的腐蚀作用,可抑制中枢神经或损害肝、肾功能 |
| | 苯并噻唑 | 9.774 | 95-16-9 | 0.16 | 0.46 | 吸入、皮肤接触及吞食有害 |
| | 丁基羟基甲苯 | 13.560 | 128-37-0 | 1.67 | 4.88 | 皮肤、角膜有腐蚀性 |
| | 对特辛基苯酚 | 14.654 | 140-66-9 | 3.82 | 11.17 | 对特辛基苯酚为有毒化学品,对眼睛、皮肤和黏膜有刺激作用和腐蚀性,可导致视力模糊、充血、疼痛和灼烧感 |
| | 对特辛基苯酚(同分异构体) | 15.321 | | 1.29 | 3.79 | |
| 烷烃 | 十二烷 | 9.270 | 112-40-3 | 0.22 | 0.64 | 吸入、摄入或经皮肤吸收后对身体可能有害,具刺激作用 |
| 烯烃 | 3,5,5-三甲基环己烯 | 8.983 | 503-45-7 | 0.26 | 0.76 | |
| | 2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯 | 11.013 | 123-48-8 | 2.62 | 7.68 | 造成严重眼损伤 |
| | 2,4,4-三甲基-1-戊烯 | 11.192 | 25167-70-8 | 1.27 | 3.73 | 特臭/吸入-大鼠 LC ₅₀ :4000 ppm/4 h |
| | 2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯(同分异构体) | 11.291 | | 1.03 | 3.03 | |
| | 5,5-二甲基-2-己烯 | 11.341 | 36382-10-2 | 0.89 | 2.61 | |
| | 2,2-二甲基-3-癸烯 | 11.764 | 55499-02-0 | 0.39 | 1.15 | |
| 半挥发性有机化合物 | 5-十八碳烯 | 15.560 | 7206-21-5 | 0.30 | 0.89 | |
| | 1,1-二环己基庚烷 | 15.804 | 2090-15-5 | 3.48 | 10.18 | |
| | 亚硫酸,环己基甲基己酯 | 17.844 | | 0.59 | 1.72 | |
| | 亚硫酸,环己基甲基庚酯 | 17.938 | | 0.54 | 1.59 | |
| | 亚硫酸,环己基甲基十五烷基酯 | 18.281 | | 0.88 | 2.57 | |
| | 4-哌啶胺,N,N-二壬基- | 19.376 | | 0.27 | 0.78 | |
| | 硅烷,二乙基庚氧基(2-甲基丁氧基)- | 19.973 | | 0.37 | 1.09 | |
| | 芪 | 20.102 | 129-00-0 | 0.51 | 1.50 | |
| | 二乙基丁氧基(2-乙基己氧基)硅烷 | 20.132 | | 1.45 | 4.25 | |
| 二甲基己氧基庚氧基硅烷 | 20.242 | | 0.47 | 1.37 | | |

由表 2 中可以看出,从原始配方样品中共检测到 28 种物质,包括 18 种 VOCs 和 10 种 SVOCs, VOCs 中包含 3 种酮类化合物、1 种醇类、2 种氮类化合物、5 种芳香族化合物、1 种烷烃和 6 种烯烃。其中,2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、对特辛基苯酚和 2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯的峰面积最大。SVOCs 中质量分数较多的为酯类化合物。尽管苯并噻唑和苯酚的质量分数相对较低,但是其生物毒性较高。接触上述化合物会对健康产生不利影响,如引起皮炎、呼吸道刺激和肝肾疾病等^[10-12]。因此,将上述化合物确定为主要关注物质^[13]。

2.2 溯源

橡胶配方比较复杂,不仅含有很多助剂,同时还

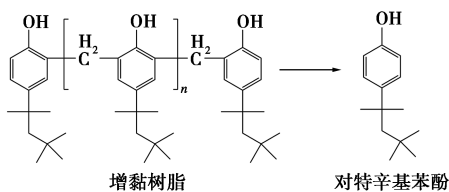
需要在高温和高压下硫化,因此, VOCs 的来源可能来自原材料,也可能来自硫化过程中原料相互反应或降解产生^[14]。为了降低橡胶产品中 VOCs,需要对 VOCs 进行溯源,使用相同的提取和分析方法对配方中质量分数占比较大的 3 种原材料(天然橡胶、增黏树脂、合成橡胶)进行提取和分析。

合成橡胶是轮胎橡胶主原料之一,在配方中质量分数较高,通过对其 VOCs 分析,如表 3 所示,检出质量分数较高的丁基羟基甲苯,来源于合成橡胶中的抗氧化剂 BHT,这就揭示了轮胎中这种物质的来源^[15]。另一种原料天然橡胶的 VOCs 的分析结果表明含有酸类和酯类等物质,成分较复杂,但在轮胎橡胶中没有检出相同物质,其原因是炼制过程中挥

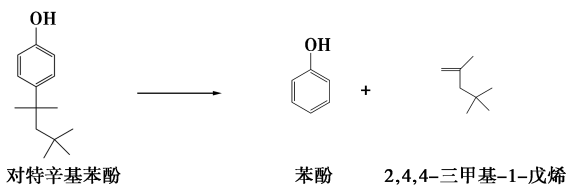
发到车间空气中,需要进一步确证。增黏树脂是酚醛树脂,通常由叔丁基、叔辛基、壬基酚和甲醛进行缩聚反应制备得到^[16]。增黏树脂中检测到对叔辛基苯酚质量分数最高,同时也检测到了2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯和苯酚,其在轮胎 VOCs 中也有检出,说明其来源是增黏树脂。值得关注的是,2,4,4-三甲基-1-戊烯和苯酚都具有特殊气味,特别是2,4,4-三甲基-1-戊烯气味特臭且质量分数较高,是轮胎橡胶的主要气味来源。主要关注物质还有1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉和苯并噻唑,根据化合物结构推断其来源分别为防老剂 RD 以及硫化促进剂 DM^[17-18],其产生途径如图2所示。

表3 根据原材料得到 VOCs 溯源结果及其产生途径

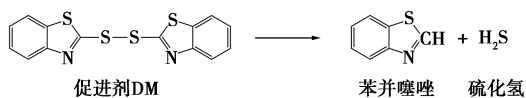
| 轮胎中检出物质 | 来源 | 产生方式 |
|-------------------------|--------|---------------|
| 丁基基甲苯 | 合成橡胶 | 合成橡胶中的抗氧剂 BHT |
| 4-(2-甲基烯丙基)四氢-2H-吡喃-2-酮 | | |
| 5,5-二甲基-2-己烯 | 增黏树脂 | |
| 2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯 | | 树脂分解 |
| 2,4,4-三甲基-1-戊烯 | | 树脂分解 |
| 对特辛基苯酚 | | 树脂合成原料 |
| 苯酚 | | 树脂分解 |
| 苯并噻唑 | 促进剂 DM | 单体分解 |
| 1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉 | 防老剂 RD | 防老剂 RD 的单体 |
| 2-(叔丁基)-1H-吡啶 | | |



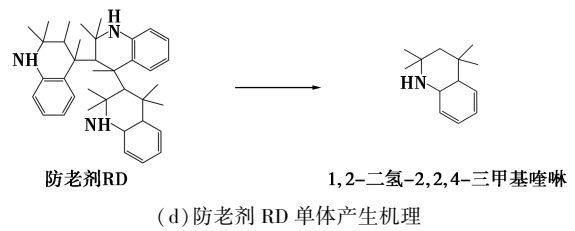
(a) 对特辛基苯酚产生机理



(b) 苯酚及2,4,4-三甲基-1-戊烯的产生机理



(c) 苯并噻唑产生机理



(d) 防老剂 RD 单体产生机理

图2 部分检出物的产生机理

2.3 不同配方的 VOCs 比较

通过比较原料和轮胎产品中检测到的 VOCs,除苯并噻唑外,主要的 VOCs 的来源为原材料,因此需要对原材料进行筛选和替换,并进行低 VOCs 轮胎橡胶配方的探究。

2.3.1 不同品牌的天然橡胶对轮胎 VOCs 的影响

不同产地天然橡胶的质量有较大不同,因此产生的挥发性有机化合物也有所不同。通过分析天然橡胶 SPR10[#]与 SVR 3L 两个品牌的原料,结果显示检出物质相同,但是各类物质峰面积差距较大,说明各类物质质量分数具有差异。将每个 VOCs 的峰面积相加得到总挥发性有机化合物(TVOC)的峰面积,并将2种天然橡胶进行比对,如表4所示。从表4中可以看出,天然橡胶 SVR 3L 的 TVOC 更低。1[#]配方使用了天然橡胶 SPR10[#],2[#]轮胎橡胶配方中使用天然橡胶 SVR 3L,比较1[#]和2[#]轮胎橡胶检出 VOCs 及其峰面积可以看出,2[#]样品的 TVOC 较低,因此天然橡胶 SVR 3L 更加适合低 VOCs 橡胶配方。

表4 不同原材料 TVOC 峰面积

| 原材料 | A | B | C | SPR 10 [#] | SVR 3L |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| TVOC 面积 | 1.2×10 ⁹ | 2.6×10 ⁸ | 3.3×10 ⁸ | 2.5×10 ⁶ | 1.4×10 ⁶ |

2.3.2 不同增黏树脂对轮胎 VOCs 的影响

增黏树脂对轮胎橡胶 VOCs 影响较大,根据溯源结果,来源于增黏树脂 VOCs 的质量占轮胎 TVOC 质量的 45.25%。对厂家提供市面上最常用的3种增黏树脂 A、B、C 进行了 VOCs 检测。结果表明,树脂 A 组分最复杂,TVOC 最高,而树脂 B、树脂 C 的 TVOC 相对较低。树脂 A 与树脂 B 检出的主要成分相同,都为对特辛基苯酚和2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯,而树脂 C 中主要成分还增加了对叔丁基苯酚以及2,4-二叔丁基苯酚。因此,基于2[#]配方将树脂 A 更换为树脂 B 和树脂 C 得到配方3[#]和4[#]。通过比较2[#]、3[#]和4[#]3种配方检测到的 VOCs,由图3中可以看出,含有树脂 A 的2[#]轮胎的 TVOC 质量分数最高,而含有树脂 C 的4[#]轮胎的 TVOC 质量分数最低。2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯和对特辛基苯酚占

轮胎橡胶 TVOC 的 25.67%。由表 5 中可以看出,2 种物质降低的趋势与各配方轮胎橡胶 TVOC 降低趋势一致。因此引起 VOCs 降低的主要物质是 2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯和对特辛基苯酚。

表 5 树脂中主要关注物质变化

| | 不同配方橡胶峰面积 | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] |
| TVOC | 2.3×10^7 | 1.8×10^7 | 1.7×10^7 |
| 2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯 | 3.3×10^6 | 5.4×10^5 | 3.1×10^5 |
| 对特辛基苯酚 | 4.8×10^6 | 8.2×10^5 | 7.4×10^5 |

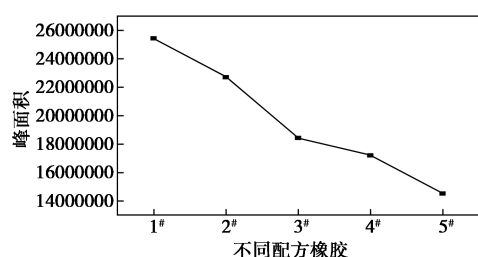


图 3 改善配方后 TVOC 质量分数的变化情况

2.3.3 不同防老剂对轮胎 VOCs 的影响

在橡胶制品检测到的 VOCs 中含有苯并噻唑。从结构分析,苯并噻唑来自促进剂 DM。为了确定苯并噻唑的来源,设计了 4[#]和 5[#]配方样品。通过比较 4[#]和 5[#]样品的 VOCs 检测结果,由于 5[#]不存在促进剂 DM,苯并噻唑没有被检出。因此,为了避免苯并噻唑的产生,将促进剂 DM 替换为促进剂 TNZTB。尽管加入促进剂 TNZTB 也会引入二苄胺,但是二苄胺由于沸点较高(300℃以上)且不易挥发,在室温下挥发进入驾驶室的可能性较小^[19]。

通过优化得到低 VOCs 的轮胎橡胶配方为 5[#],并通过气质联用外标法对 TVOC 质量分数进行了定量测定,假定轮胎表面积为 1 m²,汽车室内容积为 4 m³,则汽车室内 TVOC 质量浓度为 0.53 mg/m³。由于目前国家车内空气质量相关法律还不完善,因此对比《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)中 TVOC 的限值:TVOC ≤ 0.60 mg/m³,低 VOCs 轮胎橡胶配方符合国家法规^[20-21]。

2.3.4 力学性能

5[#]低 VOCs 的橡胶制品配方与原产品 VOCs 对比,其 VOCs 质量分数降低了 42.89%,为了考察其力学性能是否满足要求,进行了力学性能表征,并与原产品进行了对比,结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,更改配方后拉伸强度、撕裂强度和硬度都有不同程度的增长,显示出新配方良好的力学性能。

表 6 配方改变前后力学性能变化

| 配方 | 项目 | | | | | |
|----------------|--------------|------------|--------------|-------------|------------------|------------------|
| | 拉伸强度/ MPa | 硬度/ 邵 A | 撕裂强度/ MPa | 断裂伸长率/ % | 100%定伸应力/ MPa | 300%定伸应力/ MPa |
| 1 [#] | 7.6255 | 60.8 | 35.3775 | 426.1100 | 2.3850 | 8.2020 |
| 5 [#] | 11.3872 | 63.6 | 36.7728 | 426.1102 | 2.4666 | 8.3972 |

3 结论

考察了备用轮胎橡胶的挥发性有机化合物的清单及来源,并进行了低 VOCs 轮胎橡胶配方探究。采用溶剂提取-气质联用方法定性得到轮胎橡胶的 VOCs 清单,检测到 2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯和苯并噻唑等主要关注物质。比对轮胎与原材料的 VOCs 检测结果,首次得到轮胎 VOCs 的溯源信息。轮胎配方改善后的低 VOCs 配方使 TVOC 减少了 42.89%,其中树脂是影响轮胎橡胶 VOCs 质量分数的关键。采用低 VOCs 配方轮胎的汽车室内 TVOC 质量浓度为 0.53 mg/m³,符合相关法规。为改善轮胎 VOCs 及气味提供了科学的方法,为全面了解轮胎橡胶特征提供数据支持,具有一定的应用价值。

参考文献

- [1] 赵英. 中国汽车工业的发展趋势及对策[J]. 中国工业经济, 2003, (4): 18-24.
- [2] 张大强, 莫国庆. 乘用车车内空气质量控制浅谈[J]. 时代汽车, 2020, (14): 20-22.
- [3] 中汽数据有限公司. 2020 中国车内气味研究报告[R]. 天津, 2020.
- [4] 许双英, 陈思杭. 气相色谱-质谱/嗅辨在整车气味溯源中的应用研究[J]. 汽车工艺与材料, 2019, (6): 52-58.
- [5] 李人哲, 钟源, 关玲玲. 轨道交通车辆车内空气挥发性有机物溯源研究[J]. 工业安全与环保, 2020, 46(12): 79-83.
- [6] 胡威. 我国车内空气质量标准综述[J]. 汽车实用技术, 2019, (18): 265-267.
- [7] Liang Bo, Yu Xiang, Mi Haipeng, et al. Health risk assessment and source apportionment of VOCs inside new vehicle cabins: A case study from Chongqing, China, Atmospheric Pollution Research, 2019, 10(5): 1677-1684.
- [8] National Center for Biotechnology Information. PubChem [DB/OL]. (2014-09-01) [2021-03-01]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [9] Chemical Book. 常见化学品中文 MSDS 列表[DB/OL]. (2006-12-24) [2021-03-01]. <https://msds.chemicalbook.com/>
- [10] Li Jiufeng, Zhao Hongzhi, Zhou Yanqiu, et al. Determination of benzotriazoles and benzothiazoles in human urine by UHPLC-TQMS [J]. Journal of Chromatography B, 2017, 1070: 70-75.

(下转第 188 页)

故: $E_a = 8.854 \times 10^3 \times 8.314 = 92.285 \text{ kJ/mol}$,
 $A = e^{12.351} = 2.31 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。在此反应下, 酯化反应的表观活化能为 92.285 kJ/mol 。

3 结论

(1) 在实验室条件下成功制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂, 通过表征确定其结构, 并确定其酸值属于固体超强酸。

(2) 将合成的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂用于季戊四醇正辛酸酯的合成, 经工艺优化得到的最佳条件为: 醇酸摩尔比 4.2:1、催化剂质量分数为 3%、反应温度为 200°C 、反应时间为 6 h, 此时, 酯化率最高可达 98.55%。同时 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂具有良好的重复使用性。

(3) $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化季戊四醇正辛酸酯合成的动力学研究结果可得该酯化反应为二级反应, 表观活化能为 92.285 kJ/mol , 频率因子为 $2.31 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Ponnekanti N, Savita K. Study of synthetic complex esters as automotive gear lubricants [J]. *Synthetic Lubrication*, 2008, 25: 131-136.
- [2] 张梅, 李久盛, 李建群. 利用 PDSC 考察环境友好润滑油基础油氧化安定性的研究 [J]. *润滑与密封*, 2006, (12): 152-154.
- [3] Ponnekanti N, Savita K. Study of synthesised ecofriendly and biodegradable esters: Fire resistance and lubricating properties [J]. *Lubrication Science*, 2010, 22: 103-110.
- [4] KoLwzan B, Gryglewicz S. Synthesis and biodegradability of some adipic and sebacic esters [J]. *Synthetic Lubrication*, 2003, 20: 99-107.
- [5] Kefas H M, Yunus R, Rashid U, *et al.* Modified sulfonation method for converting carbonized glucose into solid acid catalyst for the esterification of palm fatty acid distillate [J]. *Fuel*, 2018, 229: 68-78.
- [6] Wu Z, Chen C, Wang L, *et al.* Magnetic material grafted poly (phosphotungstate-based acidic ionic liquid) as efficient and recyclable catalyst for esterification of oleic acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(7): 1833-1842.
- [7] Marchetti J M, Errazu A F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32(9): 892-895.
- [8] Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, *et al.* Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 116(1): 61-66.
- [9] Junhua Z, Junke L, Lu L. Dehydration of sugar mixture to HMF and furfural over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst [J]. *Bioresources*, 2014, 9(3): 4194-4204.
- [10] Kaur N, Ali A. Preparation and application of $\text{Ce}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ as solid catalyst for the esterification of fatty acids [J]. *Renewable Energy*, 2015, 81(11): 421-431.
- [11] Chen Y, Wang B H, Sun X, Li H. The effect of rare earth modification on the structure and catalytic performance of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalysts [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 287-290: 1375-1378.
- [12] Wang J L, Meng S M, Guo Y. Catalytic synthesis of cyclohexanone ethylene ketal with solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2009, 17(3): 34-38.
- [13] 郑爱华, 李为民, 任庆功, 等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化合成十二烷二酸二异辛酯 [J]. *现代化工*, 2014, 34(4): 99-102.
- [14] Fu B, Gao L, Niu L, *et al.* Biodiesel from waste cooking oil via heterogeneous superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 569-572.
- [15] 陈平, 高肖汉, 翟玉春. SiO_2 负载磷酸催化苯甲醚与乙酸酐反应 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2011, 24(4): 29-33.
- [16] Yang H, Lu R, Zhao J Z. Sulfated binary oxide solid superacids [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(1): 68-72.
- [17] Li F, Ding C M. Esterification over nano solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 194: 2503-2506.
- [18] Gao H, Huang Y, Zhang X, *et al.* Catalytic performance and mechanism of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ catalyst for CO_2 desorption in CO_2 -loaded monoethanolamine solution [J]. *Applied Energy*, 2020, 259: 114179. ■
- [15] 饶艳春, 左军凤, 熊马建, 等. 胶塞中抗氧剂测定及其在药品中的迁移研究 [J]. *中国药物评价*, 2020, 37(5): 380-383.
- [16] 张成. 增粘树脂及其在橡胶中的作用机理 [J]. *轮胎工业*, 2013, 33(7): 387-395.
- [17] 周立华. 橡胶防老剂 4010NA 与 RD 的制备研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2012.
- [18] 许双英, 陈思杭. 车门密封条的气味溯源及其整改建议 [J]. *汽车零部件*, 2019, (1): 56-60.
- [19] 王哲凯. 硫化促进剂 TBzTD 合成工艺研究 [J]. *橡胶科技*, 2019, 17(2): 102-105.
- [20] Yang S, Yang X, Licina D. Emissions of volatile organic compounds from interior materials of vehicles [J]. *Build Environ*, 2020, 170: 106599.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 卫生部. GB/T 18883—2002 室内空气质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003-03-01. ■

(上接第 182 页)

- [11] Asimakopoulos A G, Wang L, Thomaidis N S, *et al.* Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure [J]. *Environ Inter*, 2013, 59: 274-281.
- [12] Wan Y, Xue J, Kannan K. Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 311: 37-42.
- [13] Yang Kaixiong, Wang Chen, Xue Song, *et al.* The identification, health risks and olfactory effects assessment of VOCs released from the wastewater storage tank in a pesticide plant [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184: 109665.
- [14] Nor H Kamarulzaman, Nhat Le-Minh, Ruth M Fisher, *et al.* Quantification of VOCs and the development of odour wheels for rubber processing [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 657: 154-168.