

填充油中多环芳烃含量的测定

马秀菊,徐 艺,许秋焕,王苗苗

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:建立采用核磁共振波谱法测定填充油中多环芳烃湾区氢(H_{Bay})含量的方法。结果表明,在称样量为0.1 g、处理方式为样品经硅胶柱纯化后用氘代氯仿溶解的条件下,采用核磁共振波谱法进行测定,并按给定公式计算得到 H_{Bay} 含量,该方法的测试结果具有很好的重复性和再现性。

关键词:填充油;多环芳烃;湾区氢;含量;核磁共振;环保

中图分类号:TQ330.38⁺7;O657.2

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)01-0058-03

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.01.0058



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

欧盟于2005年通过了2005/69/EC指令,并纳入附录X VII,规定轮胎中多环芳烃产生的湾区氢(H_{Bay})质量分数应不大于0.003 5,通过核磁共振波谱(NMR)仪进行测定。标准ISO 21461—2012中给出了硫化胶中 H_{Bay} 含量的测定方法,我国也出台了相关测试标准GB/T 29614—2013^[1],2020年出台了限制标准《轮胎中限用物质的限量要求》^[2-3],限量要求与欧盟法规一致。因此,国内轮胎企业建立原材料中 H_{Bay} 含量测定方法和控制手段迫在眉睫^[4]。

ISO 21461—2012和GB/T 29614—2013都是针对硫化胶中多环芳烃含量的测定方法,只能对成品轮胎或半成品胶料进行监控,通过对产品的监控防止了不合格品的流出,但一旦有不合格品产生会给公司带来一定的损失。若能从源头对轮胎生产用原材料进行监控,明确关键原材料对轮胎中 H_{Bay} 含量的影响,既可以从源头上避免不合格产品的产生,也能降低因风险原材料使用造成的损失。目前行业内对轮胎用原材料对轮胎中 H_{Bay} 含量的影响缺乏基础性研究,因此开展原材料对轮胎中 H_{Bay} 含量的影响研究十分必要。

我公司实验室对硫化胶中 H_{Bay} 含量测定研究已开展多年,通过数据的积累与分析,发现填充油对胶料环保性能影响较大。目前填充油中多环芳烃含量的测定主要为气相色谱-质谱联用法,该方

法测定结果与NMR法无明显相关性,不足以控制原材料质量。本工作重点研究NMR法测定填充油中的 H_{Bay} 含量。

1 实验

1.1 材料及试剂

SPE柱,500 mg/6 mL,青云试验耗材有限公司产品;氘代氯仿($CDCl_3$),四甲基硅烷质量分数为0.000 3),美国CIL公司产品;正庚烷,色谱纯,天津市大茂化学试剂厂产品;丙酮,分析纯,烟台远东精细化工有限公司产品。

1.2 配方

天然橡胶 60,丁苯橡胶 40,炭黑N330 55,氧化锌 3,硬脂酸 2,硫黄 2,促进剂TBBS 1,填充油 变量。

1.3 主要设备和仪器

SBEN160/120-2X型密炼机,德国克虏伯公司产品;LOH-9000型开炼机,泰国LabTech公司产品;GT-7014H型电热平板硫化机,高铁检测仪器有限公司产品;AVANCE III 400M型NMR仪,德国布鲁克公司产品;RE-2000B型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产品;CPA124S型电子天平(精确至0.1 mg),德国赛多利斯公司产品。

1.4 测试分析

H_{Bay} 定义如下:3个或3个以上环组成的非线性多环芳烃分子结构中在分子边沿有典型的3边凹区,这个区域的氢原子称为 H_{Bay} ,即多环芳烃油的

作者简介:马秀菊(1987—),女,山东茌平人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶原材料化学性质检测工作。

E-mail:maxiju@triangle.com.cn

特征氢原子。

采用NMR方法测定填充油和胶料中的 H_{Bay} 含量,仪器参数如下:探头 1H ,相位角 30° ,谱宽 $-2 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$,采样次数 256,延迟时间 2 s。

对氢谱进行积分并记录以下面积: I_0 为芳香烃面积($6.0 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$),包含 $CDCl_3$ 中未氘代的 $CHCl_3$ 的信号; I_1 为纯的芳烃面积; I_2 为湾区面积($8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$); I_3 为脂肪类和烯烃类区域面积($0.2 \times 10^{-6} \sim 5.8 \times 10^{-6}$),包含 $CDCl_3$ 中水的信号; $I_{TMS-blank}$ 为空白试验中四甲基硅烷(TMS)的积分面积; $I_{CHCl_3-blank}$ 为空白试验中 $CHCl_3$ 积分面积; I_{TMS} 为样品溶液中TMS的积分面积; I_{CHCl_3} 为样品溶液中未氘代的氯仿面积。

H_{Bay} 质量分数(w)按下式计算:

$$w = I_2 / (I_1 + I_3)$$

$$I_1 = I_0 - I_{CHCl_3}$$

$$I_{CHCl_3} = I_{CHCl_3-blank} \times I_{TMS} / I_{TMS-blank}$$

2 结果与讨论

2.1 填充油和胶料中 H_{Bay} 含量测定

NMR方法测定 $CDCl_3$ 、填充油和胶料中 H_{Bay} 含量的谱图分别见图1—3。由图1—3可见,NMR方法在所确定仪器参数下可以满足测定要求。

2.2 填充油中 H_{Bay} 含量测定方法的建立

2.2.1 称样量

称取不同质量的填充油样品,分别溶于相同体积的 $CDCl_3$ 中,按照胶料中 H_{Bay} 含量测定仪器参数进行NMR测定并进行数据分析。称样量为0.01,0.02,0.05和0.10 g时 H_{Bay} 质量分数测定结果分别为0.002 2,0.002 5,0.002 5和0.002 5。

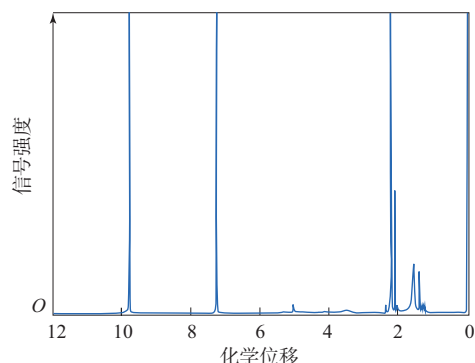


图1 $CDCl_3$ 中 H_{Bay} 含量测定NMR谱

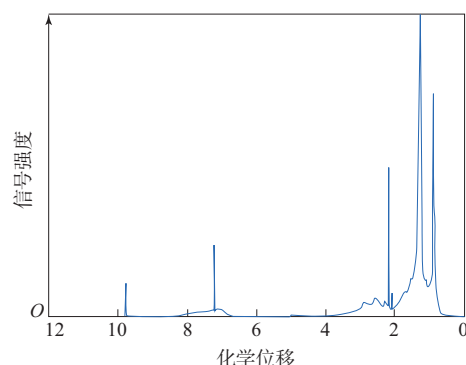


图2 填充油中 H_{Bay} 含量测定NMR谱

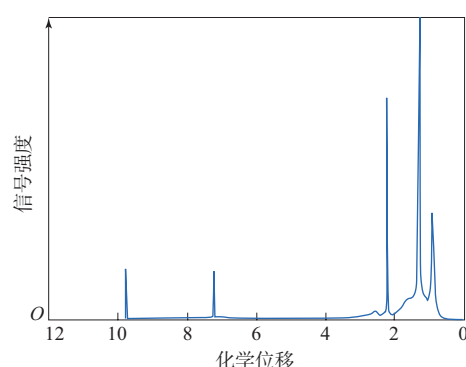


图3 胶料中 H_{Bay} 含量测定NMR谱

由测定结果可以看出,填充油中 H_{Bay} 含量测定结果受称样量影响较小,当填充油称样量达到0.02 g时 H_{Bay} 含量不随称样量的增大而变化。ISO 21461—2012中提出纯化时称取 (100 ± 5) mg样品进行试验,为确保原材料测试数据更好地指导生产,最终确定称样量为0.1 g。

2.2.2 前处理方式

分别采取样品直接测试(称取0.1 g样品,溶于1 mL的 $CDCl_3$ 中)与纯化后(按照ISO 21461—2012中橡胶油纯化步骤,称取0.1 g的样品,用正庚烷溶解,经硅胶柱纯化处理,然后用1 mL的 $CDCl_3$ 溶解)后测试,对比2种不同样品处理方式对 H_{Bay} 含量测定结果的影响,数据见表1。

表1 不同样品处理方式填充油中 H_{Bay} 质量分数测定结果

填充油	直接测试	纯化后测试
A	0.003 5	0.002 9
B	0.004 7	0.003 8

从表1可以看出,纯化后样品测定的 H_{Bay} 含量小于直接溶解样品。这是因为纯化过程中存在分离损失和分离不完全情况,样品是否进行纯化

处理对测试结果有影响。结合ISO 21461—2012中样品的前处理方式,即抽提后所得填充油经硅胶柱进行纯化处理后进行测试,为确保原材料测试数据更好地指导生产,保证样品前处理方法的一致性,最终确定样品纯化后再进行 H_{Bay} 含量的测定。

2.3 方法的重复性和再现性

采用1人重复6次试验以及2人平行对比试验分别对方法的重复性和再现性进行考察。1人平行测定1—6次的 H_{Bay} 质量分数分别为0.002 5, 0.002 5, 0.002 4, 0.002 5, 0.002 5和0.002 4,平均值为0.002 5,标准偏差为0.005。再现性测定结果见表2。

表2 填充油中 H_{Bay} 质量分数测定的再现性试验数据

项 目	填充油A	填充油B
人员1	0.002 5	0.003 8
人员2	0.002 4	0.003 8
平均值	0.002 4	0.003 8
标准偏差	0.007	0.007

从数据对比可以看出,该方法的测试结果具有良好的重复性和再现性。

2.4 填充油用量对胶料 H_{Bay} 含量的影响

配方中其他组分及用量不变,采用不同用量填充油制备的硫化胶按照ISO 21461—2012方法测定的 H_{Bay} 质量分数见表3。

由表3可见,当配方中其他组分及用量不变,只改变填充油用量时,硫化胶中的 H_{Bay} 含量测定结果基本不随填充油用量的增大而改变。从计算公式看 H_{Bay} 含量为 H_{Bay} 占总氢的百分含量,由于其他添加剂对胶料的 H_{Bay} 含量影响较小,因此硫化胶中

表3 不同填充油用量硫化胶的 H_{Bay} 质量分数测定结果

填充油用量/份	填充油A	填充油B
0	0.000 8	0.000 7
10	0.002 3	0.003 6
20	0.002 2	0.003 7
30	0.002 4	0.003 7
40	0.002 4	0.003 7

H_{Bay} 含量与填充油中 H_{Bay} 含量基本一致,即如果填充油中 H_{Bay} 含量超出限值,则硫化胶中 H_{Bay} 含量也容易超出限值。

3 结论

建立了采用核磁共振波谱法测定填充油中 H_{Bay} 含量的方法,称取0.1 g样品溶解于正庚烷后经硅胶柱纯化,再用 CDCl_3 溶解后,利用核磁共振波谱法进行测定,按给定公式计算得到 H_{Bay} 含量。该方法的测试结果具有较好的重复性和再现性。

填充油中 H_{Bay} 含量直接影响胶料中 H_{Bay} 含量,说明填充油是影响胶料环保性能的关键材料,通过监控填充油中 H_{Bay} 含量可以有效避免轮胎中 H_{Bay} 含量超标现象的发生。

参考文献:

- [1] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会. 硫化橡胶中多环芳烃含量的测定:GB/T 29614—2013[S]. 北京:中国标准出版社.
- [2] 全国轮胎轮辋标准化技术委员会. 轮胎中限用物质的限量要求:GB/T 38529—2020[S]. 北京:中国标准出版社.
- [3] 倪淑杰. 国家标准《轮胎中限用物质的限量要求》解读[J]. 橡胶科技, 2020, 18(9): 530—532.
- [4] 王雪,呼振鹏,姜云平,等. 国产环保型增塑剂在溶聚丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2019, 66(6): 445—449.

收稿日期:2021-07-19

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Extending Oil

MA Xiuju, XU Yi, XU Qiuhan, WANG Miaomiao

(Triangle Tyre Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: A method for the determination of bay area hydrogen (H_{Bay}) content of polycyclic aromatic hydrocarbon in extending oil by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy was established. The results showed that, the sample weight was 0.1 g, and the sample was purified by a silica gel column and then dissolved in deuterated chloroform. The H_{Bay} content was calculated according to a given formulas by using the NMR test results, and the results of this method had good repeatability and reproducibility.

Key words: extending oil; polycyclic aromatic hydrocarbon; H_{Bay} ; content; NMR; environmental friendly