

闪蒸气相色谱-质谱联用法鉴定硫化胶中的常用促进剂种类

郭丽丽, 刘丽, 黄义钢, 李晨晨, 高学腾, 刘树峰

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要:采用闪蒸气相色谱-质谱联用法鉴定硫化胶中常用的促进剂种类。结果表明:当特征反应产物仅有苯并噻唑基团时,促进剂为MBT或MBTS;当特征反应产物除苯并噻唑外,还有叔丁胺、环己胺或二环己胺基团时,可分别判定为促进剂TBBS、CBS、DCBS或其与促进剂MBT/MBTS共存。本方法采用裂解器直接进行硫化胶样品闪蒸,分析效率高,结果准确可靠。

关键词:闪蒸法;气相色谱-质谱联用;硫化胶;噻唑类;次磺酰胺类;促进剂;鉴定

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)02-0124-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.02.0124



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶硫化促进剂能降低硫化温度、减小硫磺用量、提高硫化效率,并能改善硫化胶的工艺和物理性能,在轮胎生产中应用广泛。有机促进剂种类繁多,按照其化学结构可分为噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类、胍类等,在轮胎行业中应用最为广泛的是次磺酰胺类促进剂和噻唑类促进剂。促进剂化学结构不同,其促进活化或硫化特性也有明显差异。因此,进行促进剂种类鉴定对实际轮胎配方确认及配方逆向还原有非常重要的意义^[1-2]。

目前主要采用液相色谱或气相色谱-质谱(GC-MS)联用法进行硫化胶中促进剂的定性分析。两者一般均需要采用溶剂进行样品抽提、浓缩,耗时较长。另外,相比于秋兰姆类等促进剂,次磺酰胺类促进剂含有特有的活性基团,具有热不稳定性,因此采用上述方法定性误差较大。尤其是N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂TBBS),其活性基团叔丁胺沸点仅为44.5℃,采用传统的抽提方法难以检出^[3-5]。徐凯等^[6]采用热脱附GC-MS联用法能进行部分次磺酰胺类促进剂的定性。但相比于热脱附仪,裂解器作为样

品前处理器在原材料检测、轮胎配方剖析等实际工作中应用更为广泛^[7-11]。因此,本工作选择裂解器直接闪蒸样品,采用GC-MS联用法进行轮胎中常用的噻唑类、次磺酰胺类促进剂的鉴定。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号SOL5251H,韩国锦湖石化公司产品;高分散性白炭黑,牌号1165MP,索尔维集团产品;硅烷偶联剂(TESPT),南京曙光化工集团有限公司产品;2-硫醇基苯并噻唑(促进剂MBT)、二硫化苯并噻唑(促进剂MBTS)、促进剂TBBS、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂CBS)和N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂DCBS),科迈化工股份有限公司产品。

1.2 配方

样品为添加不同促进剂的小配合试验胶料。试验配方为SSBR 100,高分散性白炭黑 80, TESPT 12.8,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂6PPD 2,硫黄 1.5,促进剂 2。

1.3 测试仪器及工作条件

Trace1300-TSQ8000Evo型GC-MS联用仪,美国Thermo Fisher公司产品;PY-3030D型多功能

作者简介:郭丽丽(1989—),女,山东济宁人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方剖析及原材料分析工作。

E-mail:15698145091@163.com

裂解器,日本Frontier公司产品;TGA2型热重分析(TGA)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

TGA条件如下:载气为高纯氮气,升温程序起始温度为70℃,以50℃·min⁻¹的升温速率升至600℃。裂解器条件如下:起始温度为100℃,以500℃·min⁻¹升温速率升至300℃。气相色谱条件如下:色谱柱型号为TG-5MS,载气为高纯氮气,进样口温度为260℃,分流比为25:1,柱流速为1.0 mL·min⁻¹。柱温箱升温程序如下:初始温度为50℃,保温时间为2 min,升温速率为10℃·min⁻¹,升温至280℃,保温时间为10 min。质谱条件如下:离子源温度为300℃,传输线温度为280℃,全扫描范围质荷比为50~550。

1.4 试验方法

从硫化胶中部取1 g左右样品,剪成约1 mm³的小颗粒,再称取2 mg左右样品置于裂解杯中,调用闪蒸程序与GC-MS联用仪的分析方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 闪蒸温度的确定

闪蒸温度直接影响裂解产物的分布和含量。硫化胶中原料种类多且含量不同,尤其是橡胶,其添加量远大于其他有机原材料,需选择合适的温度进行闪蒸,以减少硫化胶中橡胶及其他添加剂对促进剂定性的干扰。因此,本工作先选择TGA仪进行促进剂的热性能测试,结果如图1所示。

从图1可以看出,在400℃之前各促进剂热行为相差较大,但其质量损失主要集中在200~350℃之间。由于轮胎生产常用天然橡胶、丁苯橡胶

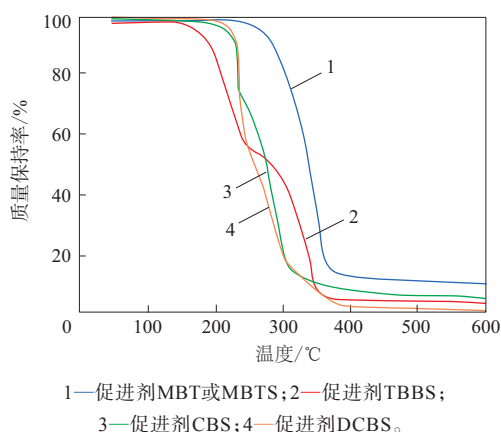


图1 促进剂的TGA曲线

及顺丁橡胶的热解温度范围为300~500℃,硫化胶组分较多,闪蒸温度越高其产物越复杂,而温度较低时部分促进剂可能无法闪蒸出来,因此本工作选择300℃作为闪蒸温度。

2.2 促进剂的闪蒸GC-MS分析

在闪蒸温度为300℃时对常见噻唑类、次磺酰胺类促进剂进行GC-MS分析,总离子流谱如图2—5所示。

从图2—5可以看出,促进剂MBT或MBTS的闪蒸中仅有苯并噻唑特征峰,而次磺酰胺类促进

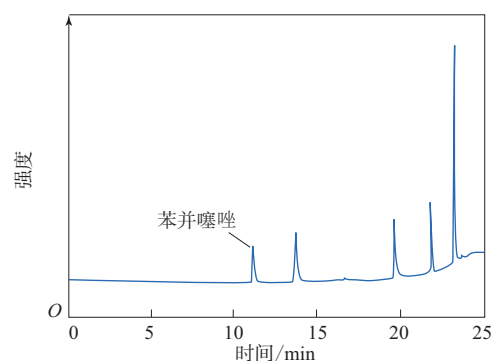


图2 促进剂MBT或MBTS的总离子流谱

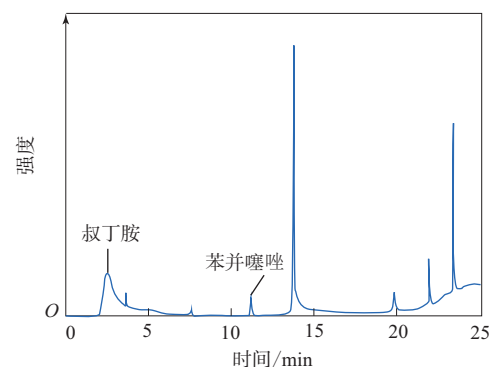


图3 促进剂TBBS的总离子流谱

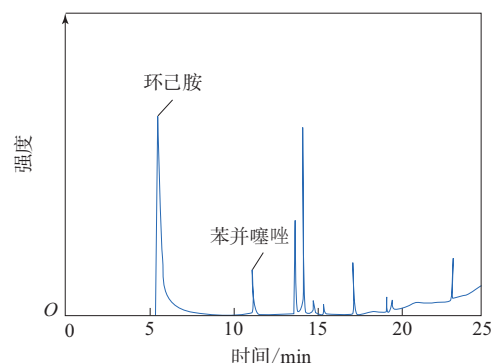


图4 促进剂CBS的总离子流谱

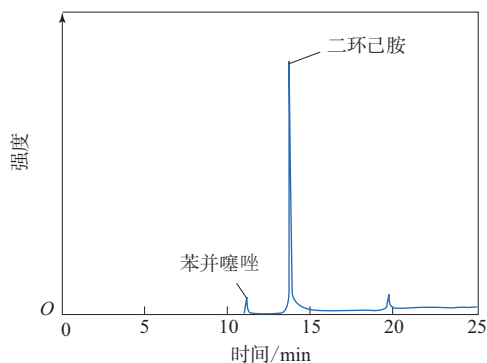


图5 促进剂DCBS的总离子流谱

剂TBBS, CBS, DCBS的总离子流谱中,除特征产物苯并噻唑外,还分别检出叔丁胺、环己胺和二环己胺活性基团。其中,促进剂TBBS的特征产物叔丁胺信号强,易检出。各促进剂定性结果如表1所示。

表1 4种促进剂的GC-MS分析特征离子

促进剂种类	碎片	定性离子质荷比	保留时间/min
促进剂MBT或MBTS	苯并噻唑	135, 108, 69	9.46
促进剂TBBS	苯并噻唑	135, 108, 69	9.46
	叔丁胺	58, 73, 70	1.67
促进剂CBS	苯并噻唑	135, 108, 69	9.46
	环己胺	56, 99, 70	4.20
促进剂DCBS	苯并噻唑	135, 108, 69	9.46
	二环己胺	98, 56, 181	12.21

2.3 硫化胶的闪蒸GC-MS分析

采用与原材料促进剂定性相同的方法进行硫化胶样品分析,总离子流谱分别如图6—9所示。

从图6—9可以看出:样品1仅检测出特征产物苯并噻唑,即该硫化胶中仅添加了促进剂MBT或MBTS;样品2—4中均有苯并噻唑的特征峰,另外,还分别检出叔丁胺、环己胺、二环己胺,说明样品

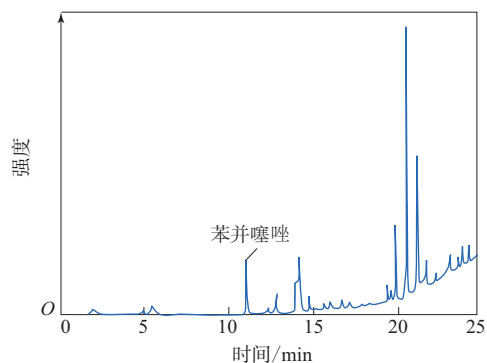


图6 样品1的总离子流谱

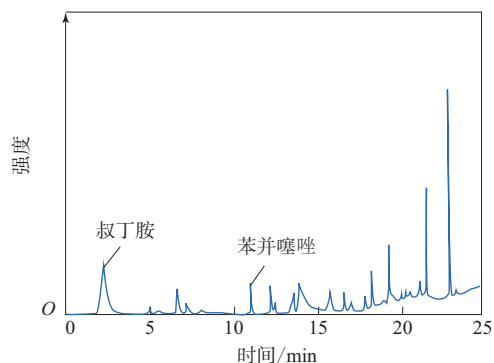


图7 样品2的总离子流谱

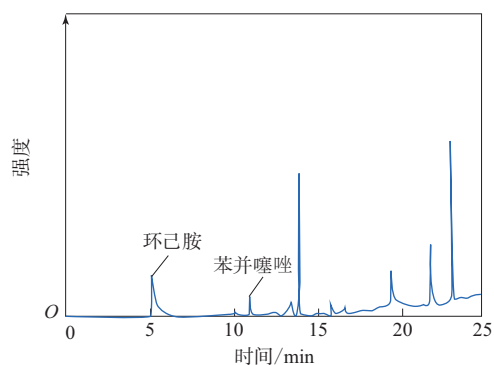


图8 样品3的总离子流谱

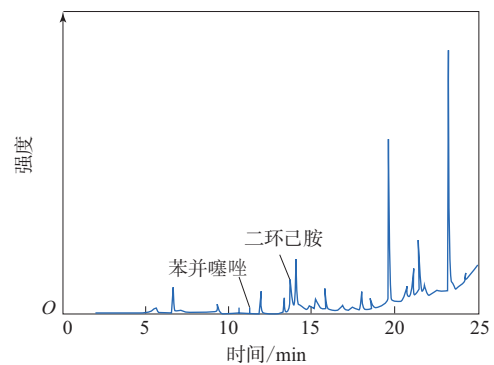


图9 样品4的总离子流谱

2—4中分别添加了促进剂TBBS, CBS和DCBS。由于噻唑类和次磺酰胺类促进剂特征产物均有苯并噻唑,因此当有次磺酰胺类促进剂存在时,不能确定是否同时含有促进剂MBT或MBTS。

3 结语

通过分析促进剂及已知配方的硫化胶样品,建立了闪蒸GC-MS联用定性硫化胶中促进剂的方法,确定裂解器闪蒸温度为300℃。

定性试验结果表明:特征反应产物仅有苯

并噻唑基团时,促进剂为MBT或MBTS;当除苯蒸中苯并噻唑外,特征反应产物还有叔丁胺、环己胺或二环己胺基团时,可分别判定为促进剂TBBS、CBS、DCBS或其与促进剂MBT/MBTS共存。

本测定方法可以直接分析硫化胶固体样品,操作简便、结果准确,可用于硫化胶中促进剂种类的鉴定。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2004.
- [2] 李龙飞,摆音娜,雷鸣,等. 橡胶硫化促进剂的研究进展[J]. 化学进展,2015,27(10):1500-1508.
- [3] 李海燕,董彩玉,范山鹰. 硫化胶中促进剂TBBS的定性检测[J]. 橡胶工业,2016,63(8):502-505.
- [4] 范山鹰,李海燕. 液相色谱法鉴定硫化胶中的促进剂CBS[J]. 橡胶科技市场,2012,10(6):323-327.
- [5] 延威,黄德雄,周丹青. 气相色谱-质谱联用法鉴定硫化胶中促进剂[J]. 橡胶工业,2018,65(2):223-226.
- [6] 徐凯,赵瑞青,陈建军. 热脱附气相色谱-质谱联用法鉴定硫化胶中促进剂种类[J]. 橡胶科技,2019,17(12):700-703.
- [7] 黄存影,杜孟成,李庆朝,等. 裂解气相色谱-质谱法定性分析轮胎胶料中的橡胶种类[J]. 轮胎工业,2020,40(6):379-383.
- [8] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶 裂解气相色谱分析法 第1部分:聚合物(单一及并用)的鉴定:GB/T 29613.1—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [9] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶防老剂的测定 气相色谱-质谱法:GB/T 33078—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [10] 徐凯. 居里点裂解气相色谱/质谱联用检测轮胎用功能树脂[J]. 轮胎工业,2017,37(10):630-634.
- [11] 连秋燕. 裂解气相色谱-质谱法研究锦纶66[J]. 合成纤维,2017,46(10):46-48.

收稿日期:2021-08-01

Identification of Accelerator in Vulcanizates by Flash Evaporation Gas Chromatography-Mass Spectrometry

GUO Lili, LIU Li, HUANG Yigang, LI Chenchen, GAO Xueting, LIU Shufeng

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: The types of accelerators used in vulcanizates were identified by flash evaporation gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that when the characteristic reaction product only had benzothiazole group, the accelerator was MBT or MBTS. When the characteristic reaction products also had the groups of tert-butylamine, cyclohexamine or dicyclohexamine in addition to benzothiazole, it could be determined as the accelerator TBBS, CBS and DCBS, respectively, or their combination with accelerator MBT/MBTS. This method used a pyrolysis device to directly flash the vulcanizate samples, and had high efficiency and reliable results.

Key words: flash evaporation method; GC-MS; vulcanizate; thiazole; sulfenamide; accelerator; identification

超低断面全钢子午线巨型轮胎

由山东新豪克轮胎有限公司申请的专利(公布号 CN 113246662A, 公布日期 2021-08-13)“超低断面全钢子午线巨型轮胎”,公开了一种超低断面全钢子午线巨型轮胎,包括与轮毂一体成型的胎体,胎体从内至外依次分布有气密层、胎体层、钢丝帘线层、带束层、胎面以及胎侧,胎面

与胎侧之间形成有弧形结构的胎肩,并且胎肩的胎冠弧采用仿生猫爪掌垫结构设计。本发明利用相似原理进行猫爪掌垫弧曲线拟合并运用到轮胎胎冠设计中,可有效增大轮胎的接地面积,改善轮胎偏磨损现象,实现轮胎抓着力与磨损性能协同提升。

(本刊编辑部 马 晓)