

热裂解气相色谱法测定丁苯橡胶中苯乙烯含量

陈波宇, 顾 瑛, 陈 生

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:采用热裂解气相色谱法测定丁苯橡胶中苯乙烯的含量。结果表明:理论苯乙烯含量与热裂解气相色谱法中特征峰的相对峰面积比呈良好的线性关系,相关因数为0.998 9;经标准曲线校正后的苯乙烯含量接近于真实值,计算结果的相对误差小于3%,测定结果的相对标准偏差在2%以内。该试验方法操作简单,重复性和再现性好,准确度高。

关键词:热裂解气相色谱法;丁苯橡胶;相对峰面积比;苯乙烯含量

中图分类号:TQ333.1;O657.7

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)05-0316-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.05.0316



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁苯橡胶(SBR)是一种以丁二烯和苯乙烯为单体、在乳液或溶液中通过催化剂催化共聚得到的高分子弹性体^[1-2]。它是产量最大的通用合成橡胶,有乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)^[3-4]。虽然SBR的粘合性能、弹性和形变发热量均不如天然橡胶(NR),但其耐磨性能、耐老化性能、耐水性和气密性等优于NR,因此是一种综合性能较好的橡胶^[5-7]。

苯乙烯在共聚物中的含量(质量分数,下同)直接影响材料的性能,如透光性、弹性和耐老化性能等。因此,确定SBR中苯乙烯含量对于橡胶配方研究十分重要。

热裂解气相色谱法是将微量的样品在惰性气氛中快速加热而生成裂解产物,直接将裂解产物导入气相色谱系统进行分离^[8-9],当有机物经过火焰离子化检测器(FID)时,在火焰处产生离子,在极化电压的作用下,喷嘴与收集极之间的电流增大^[10],对这个电流信号进行检测和记录即可得到相应的谱图。该方法具有灵敏度高、样品用量少的特点,可以使用任何物理形态的样品进行测试,特别适合于难溶、难处理的样品,可以直接进行原样分析,避免了预处理可能带来的分析失真和其

他信息的丢失,而且不受炭黑、无机填料及有机添加剂的干扰和影响^[11],是一种分析橡胶组分含量的有效方法。

本工作采用热裂解气相色谱法测定SBR中苯乙烯的含量。

1 实验

1.1 原材料

SSBR,牌号SL553, HPR840, HPR350和HPR850,日本捷时雅株式会社产品;牌号5130H,韩国锦湖石油化学株式会社产品;牌号E581,日本旭化成株式会社产品;牌号NS560,日本瑞翁株式会社产品。ESBR,牌号1502,中国石油兰州石化分公司产品;牌号1739,申华化学工业有限公司产品。

不同SBR的微观结构见表1。

表1 不同SBR的微观结构

牌 号	苯乙烯含量/ %	牌 号	苯乙烯含量/ %
SSBR SL553	10.0	SSBR E581	35.5
SSBR HPR840	10.0	SSBR NS560	40.0
SSBR 5130H	15.0	ESBR1502	23.5
SSBR HPR350	20.0	ESBR1739	40.0
SSBR HPR850	27.5		

1.2 主要测试仪器

7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪和7890A型(FID检测器)气相色谱仪,安捷伦科技有

作者简介:陈波宇(1994—),女,浙江杭州人,中策橡胶集团股份有限公司工程师,学士,主要从事轮胎剖析、橡胶及配方工艺管理工作。

E-mail:1835768664@qq.com

限公司产品;UA5-30M-0.25F型5%苯基的甲基硅氧烷毛细管色谱柱和PY-2020ID型裂解器,日本Frontier LAB公司产品。

1.3 试样制备

按照GB/T 3516—2006的方法,将表1中已称质量的单种橡胶(约1 g)剪碎,再用滤纸卷成一个松散的卷后放入索式抽提器中,用丙酮进行抽提,将抽提后的样品烘干至丙酮挥发完全。由于试验进样量较少,为保证样品均匀,将抽提并烘干过的样品用环己烷溶解后再烘干至环己烷完全挥发。

1.4 测试方法

1.4.1 测试仪器条件

热裂解温度 550 ℃;进样口温度 280 ℃;FID检测器温度 300 ℃;载气流量 30 mL·min⁻¹(氮气),30 mL·min⁻¹(氢气),300 mL·min⁻¹(空气);分流比 50:1;色谱柱程序 35 ℃保持7 min,以10 ℃·min⁻¹速率升温至270 ℃,保持10 min。

1.4.2 操作方法

(1)将样品舟在酒精灯上灼烧至红色,冷却后装入经过前处理的ESBR1502(约0.1 mg),将样品舟在竖式微型管炉进样杆上固定,待气相色谱和裂解器均处于准备状态时,样品舟按自由落体方式进样,同时色谱程序开启,工作站进行高分子裂解产物信号的收集和记录,分析特征峰,得到特征峰的保留时间。

(2)按上述(1)的试验方法,将经过前处理的SSBR HPR840,SSBR 5130H,SSBR E581,ESBR1502和ESBR1739(苯乙烯含量在10%~40%之间)分别经热裂解气相色谱仪测试,在给定条件下作气相色谱图,对特征峰面积进行测量,并建立标准曲线。

(3)按上述(1)的试验方法,将已知苯乙烯含量的经过前处理的SSBR SL553,SSBR HPR350,SSBR HPR850和SSBR NS560分别经热裂解气相色谱仪测试,在给定条件下作出气相色谱图,对特征峰面积进行测量。

2 结果与讨论

2.1 特征峰的选取

将经过前处理的样品ESBR1502经热裂解气相

色谱-质谱仪测试,得到总离子流谱,如图1所示。

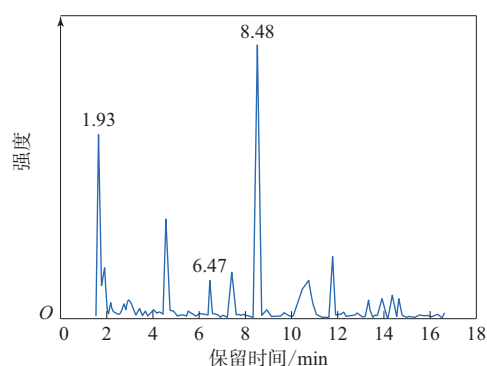


图1 ESBR1502经气相色谱-质谱联用仪测试的总离子流谱

在总离子流谱上选出定量分析的特征峰。

由图1可知,ESBR1502裂解产物有丁二烯、4-乙烯基环己烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲苯等。一般SBR的特征峰选用丁二烯或4-乙烯基环己烯和苯乙烯峰,4-乙烯基环己烯是丁二烯的二聚体。但单体丁二烯的特征峰分离效果较差,而丁二烯的二聚体分离效果较好,能够代表丁二烯组分。ESBR1502的特征峰参数如表2所示。

表2 ESBR1502的特征峰参数

特征峰	保留时间/min	特征离子碎片的质荷比
丁二烯	1.93	54
4-乙烯基环己烯	6.47	54,66,79
苯乙烯	8.48	51,78,104

2.2 重复性验证

特征峰的相对峰面积比(X)按下式计算:

$$X = A_1 / (A_1 + A_2) \quad (1)$$

式中, A_1 为苯乙烯峰面积, A_2 为丁二烯或4-乙烯基环己烯峰面积。

当 A_2 为丁二烯峰面积时,SBR的相对峰面积比重复性试验结果如表3所示。

当 A_2 为4-乙烯基环己烯峰面积时,SBR的相对峰面积比重复性试验结果如表4所示。

由表3和4可知:取两种苯乙烯含量不同的SBR进行测试,当SBR的特征峰选用丁二烯和苯乙烯时,由于丁二烯特征峰的分离效果较差,热裂解气相色谱法的相对标准偏差在4%左右;当SBR的特征峰选用4-乙烯基环己烯和苯乙烯时,热裂解气相色谱法的相对标准偏差在2%以内,满足实际检测工作的要求,因此选用4-乙烯基环己烯和苯

表3 A_2 为丁二烯峰面积时SBR的相对峰面积比
重复性试验结果

SBR牌号	编号	相对峰面积比	平均值	标准差	相对标准偏差/%
SSBR 5130H	1	0.41	0.39	0.02	4.11
	2	0.39			
	3	0.37			
	4	0.37			
	5	0.40			
	6	0.39			
ESBR1502	1	0.51	0.49	0.02	3.86
	2	0.48			
	3	0.47			
	4	0.49			
	5	0.50			
	6	0.46			

表4 A_2 为4-乙烯基环己烯峰面积时SBR的
相对峰面积比重复性试验结果

SBR牌号	编号	相对峰面积比	平均值	标准差	相对标准偏差/%
SSBR 5130H	1	0.65	0.65	0.01	1.14
	2	0.65			
	3	0.64			
	4	0.65			
	5	0.66			
	6	0.64			
ESBR1502	1	0.76	0.76	0.01	0.89
	2	0.76			
	3	0.77			
	4	0.77			
	5	0.76			
	6	0.76			

乙烯为特征峰,其中4-乙烯基环己烯代表丁二烯组分。

2.3 标准曲线的建立

采用5种苯乙烯含量不同的SBR标准样品,建立相对峰面积比与苯乙烯含量关系的标准曲线(见表5和图2),标准曲线方程如下:

$$y=kx+b \tag{2}$$

式中, x 为相对峰面积比平均值, y 为苯乙烯含量。

从表5和图2可以看出,苯乙烯含量在10%~40%之间,标准曲线方程为 $y=88.414x-42.747$,相关因数(R^2)为0.998 9,线性关系良好。据此,只要测出未知样品的相对峰面积比,即可在标准曲线上得到苯乙烯含量。

2.4 验证标准曲线的可行性

热裂解气相色谱法测定已知苯乙烯含量样品的试验结果如表6所示。

表5 相对峰面积比关系与SBR的苯乙烯含量的
标准曲线数据

SBR牌号	苯乙烯含量/%	编号	相对峰面积比	相对峰面积比平均值
SSBR HPR840	10.0	1	0.62	0.60
		2	0.60	
		3	0.58	
SSBR 5130H	15.0	1	0.65	0.65
		2	0.65	
		3	0.64	
ESBR1502	23.5	1	0.76	0.76
		2	0.76	
		3	0.77	
SSBR E581	35.5	1	0.89	0.89
		2	0.89	
		3	0.88	
ESBR1739	40.0	1	0.93	0.93
		2	0.94	
		3	0.93	

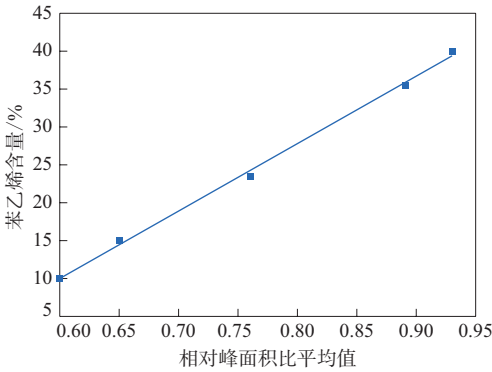


图2 SBR相对峰面积比与苯乙烯含量关系的标准曲线

表6 热裂解气相色谱法测定已知苯乙烯含量样品 %

SSBR牌号	已知苯乙烯含量	测定值	平均值	相对误差
SL553	10.0	10.2	10.3	+3.0
		10.4		
HPR350	20.0	20.2	20.3	+1.5
		20.3		
HPR850	27.5	27.3	27.2	-1.1
		27.0		
NS560	40.0	39.5	39.1	-2.3
		38.7		

由表6可知,采用热裂解气相色谱法测定SBR中的苯乙烯含量,相对误差在3%以内,满足测定的准确性要求。

3 结论

采用热裂解气相色谱法进行SBR中苯乙烯含

量测定,特征峰选用4-乙烯基环己烯和苯乙烯时,测定的相对标准偏差在2%以内。标准曲线的 R^2 为0.998 9,线性关系较好,已知样品测定的相对误差在3%以内。该试验方法操作简单,重复性和再现性好,准确度高,可以用于测定SBR中苯乙烯的含量。

本试验方法不只局限于本工作所使用的SBR牌号,建议作标准曲线时使用的SBR品种不少于5种,且各SBR之间的苯乙烯含量梯度在5%以上依次增大。

参考文献:

- [1] 杨晋涛,范宏,卜志扬,等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响[J]. 复合材料学报,2005,22(2):38-45.
- [2] 陈晓红,宋怀河. 多壁碳纳米管填充丁苯橡胶复合材料的研究[J]. 新型炭材料,2004,19(3):214-218.
- [3] 杨玉琼. 溶聚丁苯橡胶的结构、性能、加工及应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2019.
- [4] 钱新华,邱建伟. 乳聚丁苯橡胶国内外生产技术与进展[J]. 当代化工,2006,35(2):73-76.
- [5] 黄晓敏. 偶联剂改性多壁碳纳米管/溶聚丁苯橡胶复合材料性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.
- [6] 何庆,吴友平,黄强,等. 甲基乙烯基硅橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业,2020,67(4):251-257.
- [7] 张静,黄义钢,张锡熙,等. 不同牌号溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(12):730-734.
- [8] 张静波. 裂解气相色谱-质谱法鉴别汽车用非金属材料[J]. 化学分析计量,2018,27(1):83-86.
- [9] 张甜甜,叶曦雯,刘坤,等. 裂解-气相色谱/质谱法定性筛选电子电气产品中六溴环十二烷[J]. 塑料科技,2020,48(3):100-103.
- [10] 陈惠娟. 气相色谱分析操作概述[J]. 文存阅刊,2018(24):205.
- [11] 周乃东. 橡胶聚合物的鉴定裂解气相色谱法[J]. 中国石油和化工标准与质量,2007,27(1):33-38.

收稿日期:2021-12-08

Determination of Styrene Content in SBR by Pyrolysis Gas Chromatography

CHEN Boyu, GU Ying, CHEN Sheng

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The content of styrene in styrene butadiene rubber (SBR) was determined by pyrolysis gas chromatography. The results showed that there was a good linear relationship between the theoretical styrene content and the relative peak area ratio of characteristic peaks obtained by pyrolysis gas chromatography, and the correlation factor was 0.998 9. The styrene content corrected by the standard curve was close to the real value, the relative error of the calculation result was less than 3%, and the relative standard deviation of the measurement result was within 2%. The test method had the advantages of simple operation, good repeatability and reproducibility, and high accuracy.

Key words: pyrolysis gas chromatography; SBR; relative peak area ratio; styrene content

一种汽车用新型低碳节能环保轮胎气密层及其制备方法

由青岛沃瑞轮胎有限公司申请的专利(公布号 CN 114031862A, 公布日期 2022-02-11)

“一种汽车用新型低碳节能环保轮胎气密层及其制备方法”,涉及一种汽车用新型低碳节能环保轮胎气密层及其制备方法,气密层配方为卤化丁基橡胶 50~60,天然橡胶 20~30,丁苯橡胶 20~30,无机填料 80~100,氧化锌 2~4,

均匀剂 4~6,分散剂 2~4,硬脂酸 1~1.2,增粘树脂 3~5,促进剂 1.2~1.8,防焦剂 0.1~0.2,硫黄 1.6~2。本发明采用100%无机填料替代100%炭黑或炭黑和无机填料并用,在保证胶料加工性能、屈挠性能和气密性的同时,大幅降低轮胎成本;此外,本发明减少了炭黑的用量,间接降低了填料生产企业和轮胎产业链的碳排放,有助于环境保护。

(本刊编辑部 马 晓)