

裂解气相色谱-质谱法定性分析轮胎胶料中的橡胶种类

黄存影, 杜孟成, 李庆朝, 刘玉帅, 张新风, 徐思明

(山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 聊城 252300)

摘要:研究裂解气相色谱-质谱法定性分析轮胎胶料中的橡胶种类。确定测试条件如下:裂解温度 600 ℃,裂解时间 0.2 min,色谱柱 TG-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)。结果表明:通过对各橡胶中特征成分的质谱特征离子峰的保留时间、归一化峰面积及其比值的分析,可对轮胎胶料常用的天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶和氯丁橡胶的单一及并用橡胶种类进行定性。该方法操作简便,准确性高。

关键词:轮胎胶料;橡胶种类;裂解气相色谱;质谱;定性分析

中图分类号:TQ330.34;TQ330.7⁺2;O657.7/.63

文献标志码:B

文章编号:1006-8171(2020)06-0379-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.06.0379



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

未来汽车行业的发展将更加迅速,轮胎需求量也将与日俱增。轮胎胶料成分剖析有助于了解其性能和市场发展方向,提高产品的竞争力。轮胎不同部位的胶料往往采用不同种类的橡胶,或者采用不同种类的橡胶并用,以达到最佳应用性能^[1-2]。因此橡胶种类分析成为人们关注的热点。目前,橡胶种类分析多采用红外光谱和红外光谱-热重分析法^[3-4]。但红外光谱法分析的官能团数量较多且复杂,尤其对并用胶而言分析更加困难。热重分析法虽然方便、快速,但对于分解温度相近的并用胶无法区分。

近年来,裂解气相色谱-质谱(PGC-MS)联用方法的使用越来越广泛^[5-6],在轮胎胶料成分剖析中日益受到青睐^[7]。本工作研究PGC-MS法分析轮胎胶料中的橡胶种类,首先对单一橡胶进行测定和对比分析^[8],建立橡胶中特征成分的特征离子峰谱图库,再对已知并用胶进行测试,验证方法的实用性和准确性。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR)、溶聚丁苯橡胶(SSBR)、顺丁

橡胶(BR)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)和氯丁橡胶(CR),市售品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方

组 分	配方1	配方2	配方3
NR	0	45	20
SSBR(充油)	112	0	0
BR	30	55	0
IIR	0	0	80
炭黑	10	45	65
氧化锌	3.8	4.4	3.8
硬脂酸	1	2	2
防老剂4020	2	1.2	0
防老剂RD	1	1	0
防护蜡	1	1.8	0
硫黄	1.9	1.9	0.6
促进剂TBBS-80	0	1	0
促进剂CBS-80	1.9	0	0
促进剂DPG-80	2.5	0	0
促进剂MBTS-75	0	0	1.3
促进剂DTDM-80	0	0	1.3

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;XSM-1/10~120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;QP-2010PLUS型PGC-MS联用仪,日本岛津仪器

作者简介:黄存影(1991—),女,山东菏泽人,山东阳谷华泰化工股份有限公司助理工程师,硕士,从事橡胶原材料检测分析工作。

E-mail:huangcy492926613@163.com

公司产品;PY-3030S型裂解仪,日本Frontier公司产品。

1.4 仪器测试条件

(1)裂解进样条件。裂解温度 600 °C,裂解时间 0.2 min,炉体保持温度 320 °C,样品质量 0.15~0.25 mg。

(2)气相色谱测试条件。采用TG-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm),进样口温度 260 °C,进样模式 分流模式,分流比 150.0;程序升温过程:初始温度为100 °C,保持3 min,从100 °C以15 °C·min⁻¹的升温速率升温至240 °C,保持15 min,总时间为27.3 min。

(3)质谱测试条件。接口温度 300 °C,电离电压 70 eV,离子源温度 260 °C,离子扫描模式 Scan模式,扫描范围 30~600 amu。

2 结果与讨论

2.1 测试条件选择

2.1.1 裂解温度

裂解温度不同,样品的裂解程度不同,最终的总离子流图也不尽相同,因此选择适当的裂解温度非常重要。试验选择裂解温度分别为450,500,550,600和650 °C。结果表明,当裂解温度达到650 °C时,SBR,BR和NBR的总离子流图更加复杂,且两种主要特征峰峰面积比值改变。在保证样品达到裂解条件下,选择较高的裂解温度可缩短测试时间。综合考虑,裂解温度确定为600 °C。

2.1.2 裂解时间

为保证样品完全裂解,对裂解时间进行了一系列测试。结果表明,当裂解时间不短于0.2 min时,几种生胶及硫化胶裂解完全。兼顾仪器设定的裂解时间,在达到同样效果下,尽量缩短测试时间,因此裂解时间确定为0.2 min。

2.1.3 色谱柱

根据橡胶的结构类型及实验室现有色谱柱,对比了DB-EUPAH(20 m×0.18 mm,0.14 μm),TG-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm)和RTX-50(30 m×0.32 mm,0.25 μm)3种色谱柱。以NR分析为例,DB-EUPAH和RTX-50色谱柱虽然均出峰,但出峰时间早(0.5 min)。此外,裂解进样器手动进样时容易带进空气,往往在1 min内出峰,造成

谱图干扰,影响分析结果。TG-5MS色谱柱的NR最早出峰时间为1.6 min,避免了空气带来的干扰,因此选择TG-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)。

2.2 PGC-MS谱图分析

2.2.1 橡胶中特征成分的特征离子峰质谱

通过PGC-MS测试,各类橡胶中特征成分的特征离子峰质谱如图1—12所示。

由质谱分析可知,NR的特征成分包括异戊二

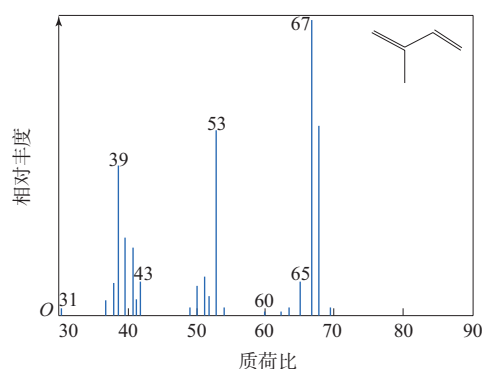


图1 NR中异戊二烯的特征离子峰质谱

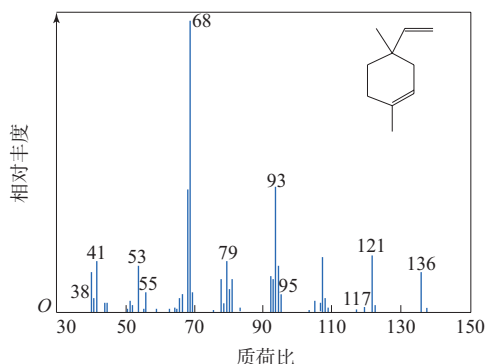


图2 NR中1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯的特征离子峰质谱

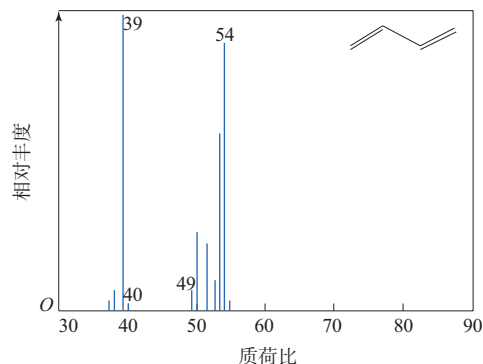


图3 SBR,BR和NBR中丁二烯的特征离子峰质谱

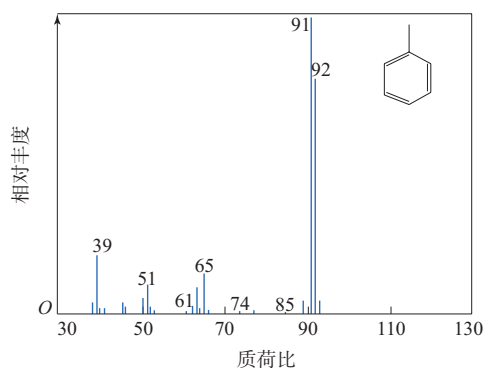


图4 SBR中甲苯的特征离子峰质谱

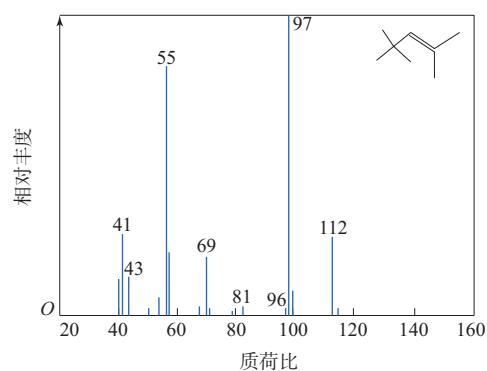


图8 IR中2,4,4-三甲基戊-2-烯的特征离子峰质谱

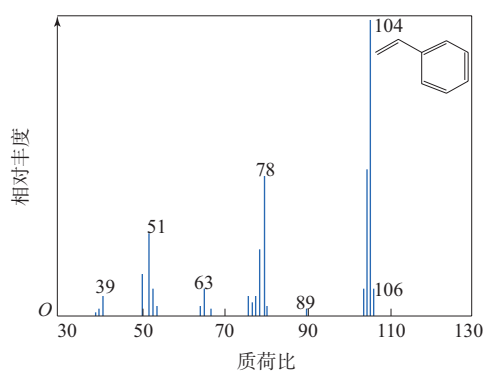


图5 SBR中苯乙烯的特征离子峰质谱

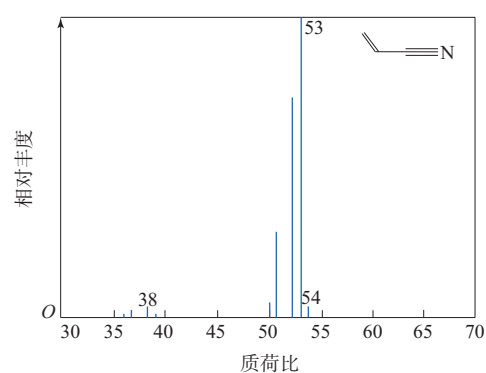


图9 NBR中丙烯腈的特征离子峰质谱

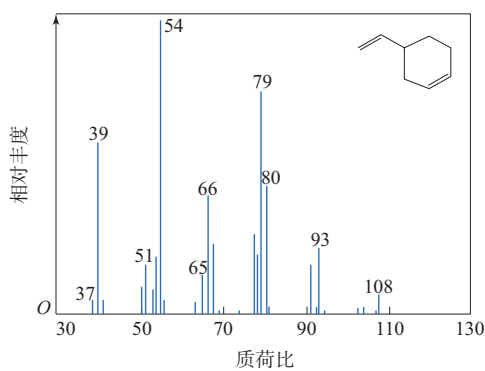


图6 BR和NBR中4-乙烯基环己烯的特征离子峰质谱

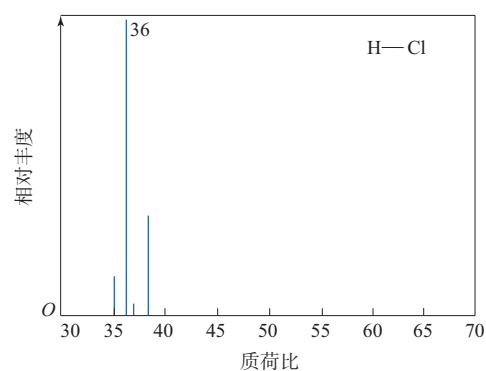


图10 CR中氯化氢的特征离子峰质谱

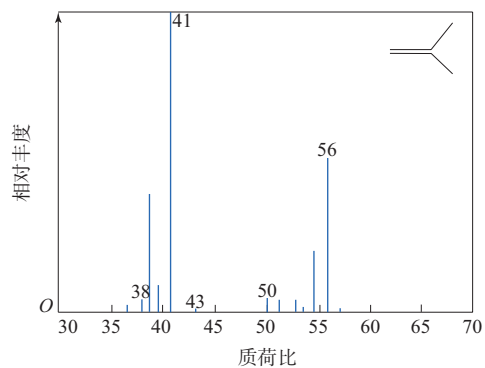


图7 IR中异丁烯的特征离子峰质谱

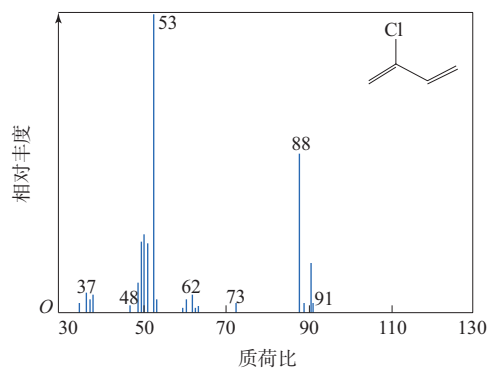


图11 CR中2-氯-1,3-丁二烯的特征离子峰质谱

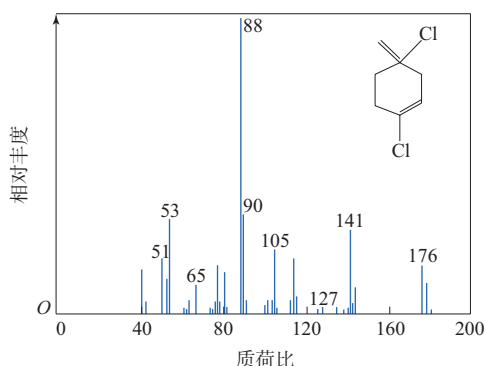


图12 CR中1-氯-4-(1-氯乙烯基)-环己烯的特征离子峰质谱

烯和1,4-二甲基-4-乙基环己烯, SBR的特征成分包括丁二烯、甲苯、苯乙烯和4-乙基环己烯, BR的特征成分包括丁二烯和4-乙基环己烯, IIR的特征成分包括异丁烯和2,4,4-三甲基戊-2-烯, NBR的特征成分包括丁二烯、丙烯腈和4-乙基环己烯, CR的特征成分包括氯化氢、2-氯-1,3-丁二烯和1-氯-4-(1-氯乙烯基)-环己烯。

2.2.2 橡胶种类定性分析

通过对各种橡胶的特征成分的质谱特征离子峰保留时间和归一化峰面积比的分析, 得出如下结论: (1) 对于单一橡胶胶料, 可根据特征成分的特征离子峰质谱判断橡胶种类, 按峰面积大小依次对照质谱图库进行分析和定性; (2) 对于并用胶,

由测试质谱、峰面积比反推, 对照特征成分的特征离子峰质谱图库确定橡胶种类。对于NR/SBR并用胶, 若质谱中含有异戊二烯和1,4-二甲基-4-乙基环己烯的特征离子峰, 则可确定并用胶之一为NR; 若质谱中含有苯乙烯和丁二烯的特征离子峰则可确定为SBR, 再根据4-乙基环己烯和甲苯的特征离子峰进一步验证SBR的存在。对于NR/BR并用胶, 先根据质谱中的异戊二烯和1,4-二甲基-4-乙基环己烯的特征离子峰确定NR, 再根据质谱图库对比分析出丁二烯和4-乙基环己烯的特征离子峰, 确定BR。对于SBR/BR并用胶, 因为单体中均含有丁二烯, SBR质谱分析时同时含有丁二烯和4-乙基环己烯, 从而无法判断出BR。经过反复测试和分析后发现, SBR的主要特征成分苯乙烯与丁二烯离子峰的归一化峰面积的比值是固定的; 加入BR后, 苯乙烯与丁二烯的特征离子峰的归一化峰面积的比值减小, 说明丁二烯的含量增大, 由此可以判断含有BR。

根据以上分析思路, 可分析出其他橡胶或部分单体相同的橡胶的定性方法。选择各橡胶中特征峰面积最大的两种特征成分, 分别标记为1和2, 各橡胶的主要特征成分的特征离子峰保留时间、归一化峰面积及归一化峰面积比值如表2所示。

表2 各橡胶PGC-MS谱图信息分析结果

胶种	主要特征成分		保留时间/min		归一化峰面积		归一化峰面积比
	1	2	1	2	1	2	
NR	异戊二烯	1,4-二甲基-4-乙基环己烯	1.609	4.092	29 386 149	24 672 064	6 : 5
SBR	苯乙烯	丁二烯	2.701	1.570	904 638	1 292 340	7 : 10
BR	丁二烯	4-乙基环己烯	1.565	2.335	22 192 008	18 101 324	6 : 5
IIR	异丁烯	2,4,4-三甲基戊-2-烯	1.571	4.117	18 060 648	3 309 880	11 : 2
NBR	丁二烯	丙烯腈	1.583	1.640	3 758 511	2 075 710	9 : 5
CR	2-氯-1,3-丁二烯	1-氯-4-(1-氯乙烯基)-环己烯	1.698	6.805	6 128 269	4 878 526	6 : 5

2.2.3 验证试验

为验证该方法的准确性和可靠性, 对已知配方1—3的硫化胶进行橡胶种类鉴定, 结果见表3。由表3可知, 并用胶中的每种橡胶特征成分的主要特征离子峰均能分析出来。其中, 在SBR/BR并用体系中, 丁二烯与苯乙烯的归一化峰面积比值增大为14 : 10, 从而推断出体系中并用了BR。由此可见, 该方法能够实现对SBR/BR, NR/BR以及NR/BIIR并用胶橡胶种类的有效定性。

表3 已知配方硫化胶中橡胶种类定性分析结果

配方编号	特征成分	归一化峰面积比	定性结果
1	丁二烯、苯乙烯	14 : 10	SBR/BR
2	丁二烯、异戊二烯、1,4-二甲基-4-乙基环己烯、4-乙基环己烯		NR/BR
3	异丁烯、异戊二烯、2,4,4-三甲基戊-2-烯、1,4-二甲基-4-乙基环己烯		NR/IIR

3 结论

(1) 通过测试条件优化, 采用PGC-MS方法

对橡胶进行定性分析,首先使高聚物裂解成可挥发的小分子化合物,然后经PGC-MS谱图分析得出各橡胶的特征成分特征离子峰质谱,再通过各橡胶的特征成分的特征离子峰与标准质谱图库对比,定性单一及并用橡胶种类。确定测试条件如下:裂解温度 600 °C,裂解时间 0.2 min,色谱柱 TG-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)。

(2)对已知配方的硫化胶进行橡胶种类定性分析,橡胶种类分析结果与配方一致,从而验证了该方法的准确性。

(3)采用PGC-MS方法对轮胎胶料中橡胶种类进行定性分析,为轮胎剖析工作提供了一个新的检测思路 and 理论依据。该方法测试快速,提高了检测效率,具有较高的灵敏度和准确性。

参考文献:

[1] 黄姣,俞雄飞,马明,等.裂解气相色谱-质谱法快速测定苯乙烯-丁

二烯-苯乙烯嵌段共聚物中聚合单元含量[J].橡胶工业,2012,59(9):568-570.

[2] 林丹丽,刘晓云,虞鑫海,等.裂解气相色谱-质谱法研究聚醚酰亚胺的热裂解行为[J].分析科学学报,2009,25(1):83-86.

[3] 赵慧晖,翟月勤,赵家林,等.红外光谱法测定丁二烯橡胶微观结构[J].弹性体,2015,25(6):71-75.

[4] 徐娇,周志成,杨柳,等.天然橡胶/氯丁橡胶并用胶的成分剖析[J].橡胶工业,2017,64(9):561-565.

[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] 马秀菊,倪淑杰,付友健,等.气相色谱/质谱联用法测定炭黑中的多环芳烃含量[J].轮胎工业,2017,37(2):117-120.

[7] Huang C Y, Wang H H, Zhang J, et al. Quantification of Ondansetron, Granisetron and Tropisetron in Goat Plasma Using Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography-Solid Phase Extraction Coupled with Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2018, 1095:50-58.

[8] 杨柳,刘新群,周志诚,等.气相色谱/质谱联用法测定硫化胶中的防老剂含量[J].橡胶工业,2011,58(9):565-567.

收稿日期:2019-12-31

Qualitative Analysis of Rubber Type in Tire Compound by Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HUANG Cunying, DU Mengcheng, LI Qingchao, LIU Yushuai, ZHANG Xinfeng, XU Siming

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The qualitative analysis of rubber type in tire compound by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry was investigated. The test conditions were determined as follows: pyrolysis temperature 600 °C, pyrolysis time 0.2 min, and TG-5MS chromatography column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm). The results showed that by analyzing the retention time, normalized peak area and its ratio of the characteristic ion peaks of the characteristic components of each rubber type, the rubber type of natural rubber, styrene-butadiene rubber, cis-butadiene rubber, nitrile rubber, butyl rubber, chlorobutyl rubber and their blends in tire compound could be qualitatively detected. The method was easy to operate and had high accuracy.

Key words: tire compound; rubber type; pyrolysis gas chromatography; mass spectrometry; qualitative analysis

启事 《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》不向作者收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。有任何疑问请及时与编辑部联系。《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》投稿渠道为官方网站<http://www.rubbertire.com.cn>与<http://www.rubbertire.cn>,任何其他网上投稿渠道均为假冒。