

测试·分析

冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布

陈建军, 赵瑞青, 徐 凯

(山东华盛橡胶有限公司, 山东 广饶 257000)

摘要:研究冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布以及正构烷烃/非正构烷烃比例。结果表明,采用冷柱头进样方法,在样品量为10 mg、样品完全溶解后静置10~30 min并取上层清液以及进样量为1 μ L时,分析得到的气相色谱峰的峰形和响应信号最优。本方法测定橡胶防护蜡的碳数分布以及正构烷烃/非正构烷烃比例结果准确、可靠。

关键词:冷柱头进样;气相色谱法;橡胶防护蜡;正构烷烃;非正构烷烃;碳数分布

中图分类号:TQ330.38⁺2;O657.7⁺1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)01-0063-03

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0063



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

现代轮胎工业中,制造商为使成品轮胎具有优良的耐老化性能,通常在配方中使用化学防老剂和物理防老剂。常用的化学防老剂,如防老剂4020, RD和3100等,主要通过化学反应来减缓热、氧、应力和光等对橡胶的老化作用,而物理防老剂即为橡胶防护蜡^[1-2]。

橡胶防护蜡由石蜡(主要成分为直链烷烃)和微晶蜡(主要成分为支链烷烃)按一定比例调和而成。橡胶防护蜡在橡胶混炼过程中加入,轮胎硫化成型后会在橡胶内部溶解,在较高温度(如硫化温度)下,橡胶防护蜡完全溶解于橡胶;在较低温度下,由于与橡胶溶解性差,橡胶防护蜡在橡胶中呈过饱和状态,因此从橡胶内部连续不断地迁移到橡胶表面,形成一层均匀的蜡膜,可阻隔空气中的臭氧,延长轮胎的使用寿命。随着轮胎工业的发展,橡胶防护蜡的用量越来越大,因此对橡胶防护蜡品质和化学组成的分析也越来越重要。橡胶防护蜡最重要的性能指标是碳数分布和正构烷烃/非正构烷烃比例^[2]。

冷柱头进样^[3]是指在不加样品分流、无加热汽化的条件下,将样品直接进到色谱柱柱头上的一种进样技术。该技术无加热汽化,避免了样品组分

的分解、重排、反应等歧化问题,也不存在针头选择性蒸发和非线性分流的影响,因此定量精确度优于其他进样技术。同时,样品是在程序升温过程中逐渐达到沸点的,可以优化分离效果。该技术更加适合橡胶防护蜡等较难分离的复杂组分样品的定性和定量分析^[4-5]。

本工作利用冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布及正构烷烃/非正构烷烃的比例。

1 实验

1.1 样品及试剂

3种具有代表性的橡胶防护蜡样品。1[#]样品:外观为浅黄色片粒,正构烷烃/非正构烷烃并用比为55/45;2[#]样品:外观为白色片粒,正构烷烃/非正构烷烃并用比为60/40;3[#]样品:外观为白色片粒,正构烷烃/非正构烷烃并用比为65/35。

高纯氮气,纯度为99.99%;高纯氢气,纯度为99.99%;高纯空气,纯度为99.99%;环己烷,色谱纯;正构烷烃标准样品,符合ASTM D 5442要求,市售品。

1.2 测试仪器及条件

7890A型气相色谱仪,美国安捷伦公司产品,

作者简介:陈建军(1977—),男,重庆人,山东华盛橡胶有限公司副总经理,学士,从事轮胎制造相关技术研发及工厂综合运营管理工作。

E-mail:19468815@qq.com

引用本文:陈建军,赵瑞青,徐凯.冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布[J].橡胶工业,2021,68(1):63-65.

Citation:CHEN Jianjun, ZHAO Ruiqing, XU Kai. Analysis of Carbon Number Distribution of Rubber Protective Wax by Cold Column Head Injection Gas Chromatography[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 63-65.

配备冷柱头进样口和FID检测器;DB-1HT型耐高温气相色谱柱规格为 $30\text{ m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 0.1\text{ }\mu\text{m}$,填料为二甲基聚硅氧烷,属于非极性色谱柱,温度上限可达 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,有利于分析具有高碳数烷烃的橡胶防护蜡。

气相色谱试验条件为:进样针 $10\text{ }\mu\text{L}$ 手动进样针;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$;色谱柱流速 $2\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;柱温箱升温方式 程序升温,初始温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 25 min ;检测器温度 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。程序升温设置可以使DB-1HT色谱柱发挥最大分离效能,同时FID检测器与最高柱温保持 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度差,可以避免因残碳积累而影响其检测性能。

1.3 试验步骤

(1)气相色谱仪的试验参数就绪后,触发仪器信号,运行柱补偿测试。

(2)柱补偿测试完成后,添加“自动扣除柱补偿”参数并保存。

(3)取 10 mg 橡胶防护蜡样品,溶于 10 mL 环己烷中,常温下超声处理至样品全部溶解。

(4)取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 样品溶液打入气相色谱仪的冷柱头进样口,进行样品测试。

1.4 计算方法

(1)柱补偿。由于气相色谱的基线会随温度的升高而漂移,导致结果增大,因此样品测试之前需先进行柱补偿测试,然后在进行样品测试时扣除柱补偿,从而避免由于程序升温引起的基线漂移对试验结果的影响。

(2)确定碳数。使用正构烷烃标准样品确定样品中正构烷烃的对应碳数,并规定 C_n 与 C_{n+1} 之间的非正构烷烃的碳数为 $C_{n+1.0}$ 。

(3)积分方式。使用面积归一法进行正构烷烃、非正构烷烃碳数分布和相对含量的统计计算;正构烷烃峰面积的计算使用“谷谷积分”方式,总烷烃峰面积的计算使用“垂直基线积分”方式,非正构烷烃含量=总烷烃含量-正构烷烃含量^[2]。

2 结果与讨论

2.1 样品处理

2.1.1 样品量的选择

使用 $1, 10$ 和 100 mg 3个级别的样品质量,分别溶于 10 mL 环己烷中,进样量均为 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。试验结果

表明样品量为 10 mg 时,样品溶解效果以及气相色谱峰的峰形和响应信号最优。采用 $1\text{ }\mu\text{L}$ 的进样量,既能保证较好的操作准确性,又便于清洗进样针,防止交叉污染。

2.1.2 样品溶液的制备

试验中发现,在样品全部溶解后,样品溶液中均存在极少量的白色絮状物(不溶于 $120^{\#}$ 汽油和丙酮/氯仿混和溶液),通过与多家橡胶防护蜡制造商的技术人员沟通后得知,这些物质一般为橡胶防护蜡中所使用的添加剂,不影响其碳数分布的测定。因此在试验中,当样品完全溶解后,静置 $10\sim 30\text{ min}$,取上层清液进行分析测试。

2.2 数据分析

$1^{\#}$ — $3^{\#}$ 样品的碳数分布分别见图1—3,数据分析结果见表1。

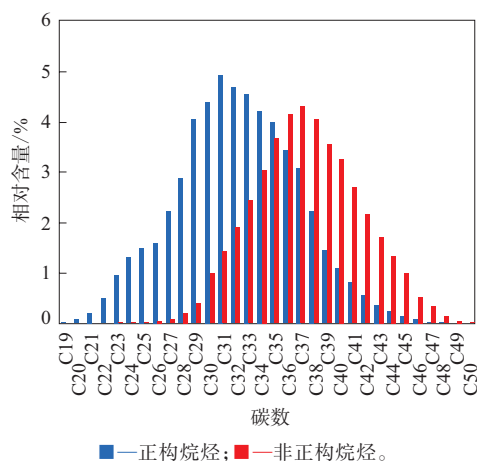


图1 $1^{\#}$ 样品的碳数分布

Fig. 1 Carbon number distribution of 1# sample

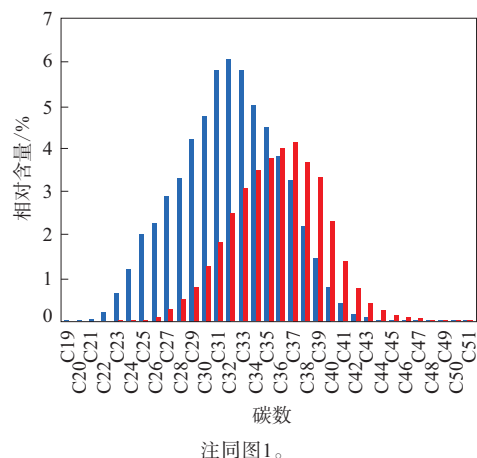


图2 $2^{\#}$ 样品的碳数分布

Fig. 2 Carbon number distribution of 2# sample

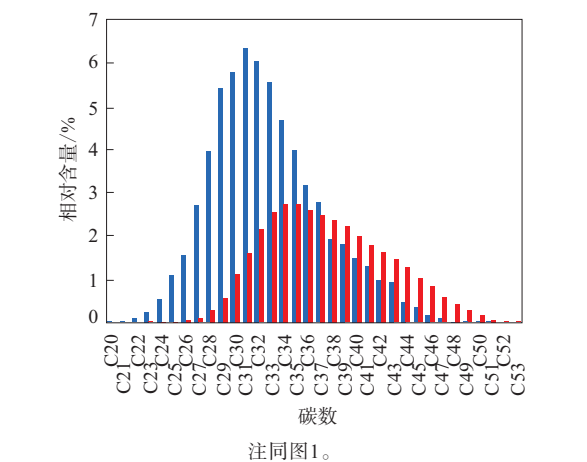


图3 3#样品的碳数分布

Fig.3 Carbon number distribution of 3# sample

表1 1#—3#样品碳数分布的数据分析结果

Tab.1 Data analysis results of carbon number distribution of 1#—3# sample

项 目	样品编号		
	1#	2#	3#
正构烷烃			
主峰分布	C30—C33	C31—C33	C29—C33
C _{max}	C31	C32	C31
相对含量/%	55	60	65
非正构烷烃			
主峰分布	C36—C38	C35—C38	C33—C36
C _{max}	C37	C37	C34
相对含量/%	45	40	35

3种橡胶防护蜡的碳数分布是根据样品在气相色谱中各烷烃的峰面积计算得到的。从图1—3及表1可以看出,橡胶防护蜡的碳数组成和分布情况与厂家提供的产品参数一致,说明该方法的测试结果准确可靠。

3 结论

本研究利用冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布以及正构烷烃/非正构烷烃比例,优化了气相色谱技术在橡胶防护蜡分析时的色谱条件、样品处理和计算方法,使试验数据更加准确、可靠。

参考文献:

[1] 吴国江. 橡胶防护蜡的作用机理及影响其防护性能的因素[J]. 橡胶工业,1995,42(10):625-629.

[2] 高杨,张进,李锋伟,等.防老剂挥发性及其轮胎胶料气味的研究[J]. 橡胶工业,2019,66(10):744-749.

[3] 抚顺石油化工研究院. 石油蜡正构烷烃和非正构烷烃碳数分布测定法(气相色谱法):SH/T 0653—1998[S]. 北京:中国标准出版社,1998.

[4] 齐邦峰,程仲芊,张会成,等. 高温气相色谱法测定橡胶防护蜡中的正构烷烃和非正构烷烃[J]. 橡胶工业,2003,50(6):373-375.

[5] 李建民,王玉芳,时卉娟,等. 高温气相色谱法橡胶防护蜡碳数分布测定[J]. 石油地质与工程,2005,19(3):79-80.

收稿日期:2020-07-20

Analysis of Carbon Number Distribution of Rubber Protective Wax by Cold Column Head Injection Gas Chromatography

CHEN Jianjun,ZHAO Ruiqing,XU Kai
(Shandong Huasheng Rubber Co.,Ltd,Guangrao 257000,China)

Abstract: The method of determination the carbon number distribution and ratio of normal paraffin hydrocarbon to non-normal paraffin hydrocarbons in rubber protective wax by cold column head injection gas chromatography was investigated. The results showed that the chromatography peak shape and response signal were the best with the cold column head injection method under the following test procedure:10 mg of sample was used to prepare the test solution, the solution was allowed to stand for 10 to 30 min after complete dissolution of the sample, the supernatant solution of the sample solution was taken for the gas chromatography test,and the volume of the sample solution intake was 1 μL. This method was accurate and reliable in determining the carbon number distribution and the ratio of normal paraffin hydrocarbon to non-normal paraffin hydrocarbons in rubber protective wax.

Key words: cold column head injection; gas chromatography; rubber protective wax; normal paraffin hydrocarbon;non-normal paraffin hydrocarbon;carbon number distribution