

促进剂硫化烟气中含氮组分的气相色谱/质谱法分析

吴爱芹,刘雪姣,温 劭,王 超,张清智

(怡维怡橡胶研究院有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:在顶空瓶中以热空气老化的方式模拟轮胎硫化条件,采用气相色谱/质谱法分析4种常用促进剂(MBT,CBS,TBBS和DPG)及其混炼胶硫化烟气中的含氮组分。在检测到的26种含氮物质中,确定了15种成分的化合物结构。结果表明:4种促进剂及其混炼胶硫化烟气中的含氮组分种类从少到多依次为DPG,MBT,CBS,TBBS;促进剂DPG及其混炼胶硫化烟气中的苯胺含量较大,应尽量避免使用促进剂DPG;促进剂MBT混炼胶硫化烟气中的含氮组分种类少,毒性较低,是环保型促进剂。

关键词:硫化烟气;促进剂;含氮组分;气相色谱/质谱;模拟硫化条件

中图分类号:TQ330.38⁺5;O657.6/.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)02-48-05

硫化是指橡胶的线性大分子链通过化学交联作用而形成三维空间网状结构的化学变化过程。硫化是橡胶加工的最后一道工序,也是非常重要的过程,胶料只有经过硫化才能具有较高的强度和较好的弹性、耐磨性能和抗腐蚀性能等。胶料采用多种助剂如促进剂、防老剂、填充油等,在硫化过程中橡胶与这些助剂在加温和加压条件下发生复杂化学反应并生成大量的气体即硫化烟气。硫化烟气组分繁多,其分析一直是一个难题。国内外对不同橡胶制品和不同硫化条件下的硫化烟气进行了研究。张建萍等^[1]进行了橡胶硫化烟气的组分和污染控制研究。陈家琦^[2]对胶鞋胶布热定型硫化烟气组分进行了分析。周青山^[3]对橡胶加工过程中的烟气进行了定性分析和定量测定。王秋颖等^[4]对炼胶车间粉尘和烟气的危害及防治措施进行了研究。欧洲对硫化烟气的研究比较深入,Rapra技术有限公司在相关方面的研究报道较多^[5-6]。

由于促进剂在硫化过程中发生复杂化学反应,其硫化烟气组分非常复杂,主要为含氮、含硫及烃类化合物^[7]。含氮化合物因气味大和反应活

性高,且在硫化过程中产生量相对较大,对人体和环境的危害较大^[8-9]。如果能分析出促进剂硫化烟气中含氮组分的分子结构,在胶料配方设计时可以采用在硫化条件下产生无毒或毒性小的含氮组分的促进剂,或者根据产生的含氮组分结构特点设计新型环保促进剂以减少硫化过程中有毒含氮化合物的排放。

本工作以新的思路,选取促进剂作为研究对象,在顶空瓶中以热空气老化的方式模拟轮胎硫化条件,采用气相色谱/质谱(GC/MS)法对产生的硫化烟气的含氮组分进行定性分析。

1 实验

1.1 主要原材料

促进剂(MBT,CBS,TBBS,DPG)、溶聚丁苯橡胶(SSBR)和顺丁橡胶(BR)均为市售产品。

1.2 胶料配方

SSBR 70,BR 30,氧化锌 4,硬脂酸 2,硫黄 3,促进剂(变品种) 3。

1.3 主要仪器

7000C型三重四级杆GC/MS仪,美国安捷伦公司产品。

1.4 测试分析

1.4.1 模拟硫化条件

硫化条件:样品置于密封顶空瓶中,在160℃

作者简介:吴爱芹(1970—),女,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡胶和树脂等工业品的组成和结构分析。

条件下恒温30 min。

1.4.2 GC/MS分析

DB-5MS型色谱柱 60 m×0.25 mm×0.25 μm,进样口温度 180 ℃,分流比 10:1,载气氮气,载气流速 1.2 mL·min⁻¹;升温程序:35 ℃保持1 min,以5 ℃·min⁻¹的速度升温至150 ℃,继续以20 ℃·min⁻¹的速度升至220 ℃,保持25 min;传输线温度 220 ℃,离子源温度 230 ℃,MS扫描方式 全扫描,质荷比(*m/z*) 20~650。

2 结果与讨论

橡胶加工中硫化烟气的组成非常复杂,要全面定性和定量非常困难。本研究采用顶空模拟硫化过程,选择烟气中毒性较大的含氮组分进行定性分析。为保证准确度及明确含氮组分的来源,采取循序渐进、分项进行、逐项对比的方式开展实验。首先对含氮可能性最小的SSBR/BR纯胶(并用比为70/30)进行考察,确认其烟气中是否有含氮组分,然后分别对4种常用促进剂(MBT, CBS, TBBS, DPG)产生的硫化烟气中的含氮组分进行定性分析,最后按配方将橡胶分别与4种促进剂制成混炼胶,并对其硫化烟气中的含氮组分进行定性分析。

2.1 SSBR/BR硫化烟气分析

模拟硫化条件下SSBR/BR硫化烟气的GC/MS总离子流色谱如图1所示。

从图1可以看出,虽然谱线有很多峰,但SSBR/BR硫化烟气的主要成分是烷烃和芳香烃,并有少量含氧化合物,未检测到含氮化合物,在此不对其他非含氮化合物一一赘述。

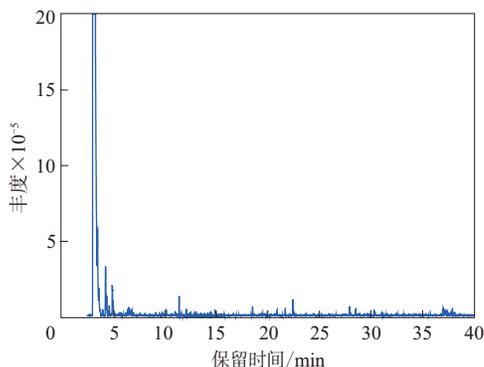


图1 SSBR/BR硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

2.2 促进剂及其混炼胶硫化烟气分析

对促进剂MBT, CBS, TBBS, DPG及其混炼胶在模拟硫化条件下硫化烟气中毒性较大的含氮组分进行定性分析。其中,大部分含氮组分分子结构可以确定,部分含氮组分分子结构经过标准物质比对确定,但仍有部分含氮组分分子结构难以确定。

4种促进剂硫化烟气的GC/MS总离子流色谱分别如图2—5所示。

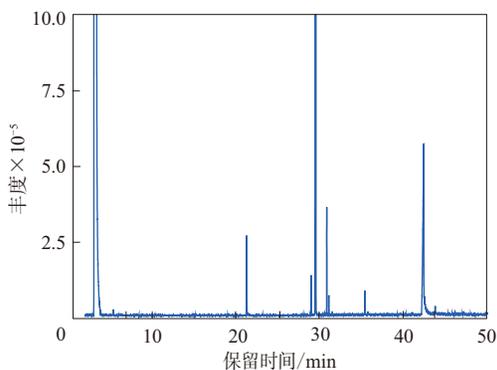


图2 促进剂MBT硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

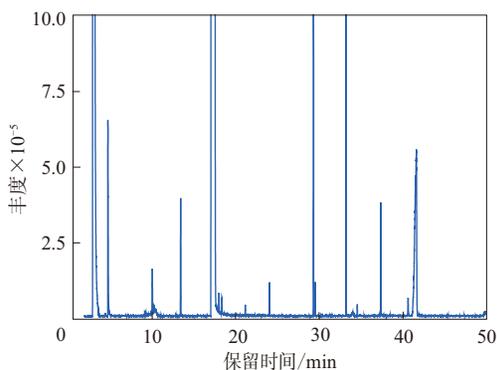


图3 促进剂CBS硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

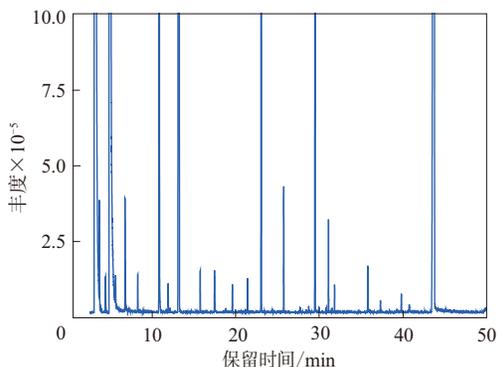


图4 促进剂TBBS硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

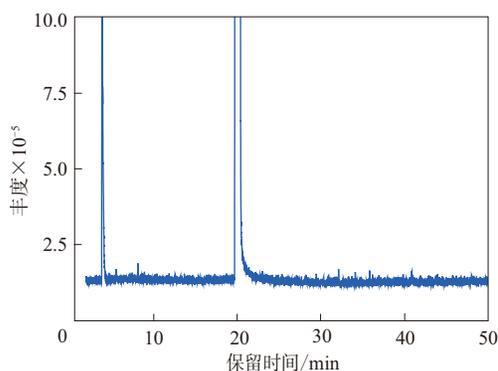


图5 促进剂DPG硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

4种促进剂混炼胶硫化烟气的GC/MS总离子流色谱分别如图6—9所示。

4种促进剂及其混炼胶硫化烟气中的含氮组分定性分析结果如表1所示。

从表1可以看出,模拟硫化条件下4种促进剂硫化烟气中含氮组分种类从少到多依次为:DPG, MBT, CBS, TBBS。这些含氮组分的来源可能为以下4个方面:(1)原料合成过程中的残留杂质;(2)原料受热微量分解产物;(3)前两种来源

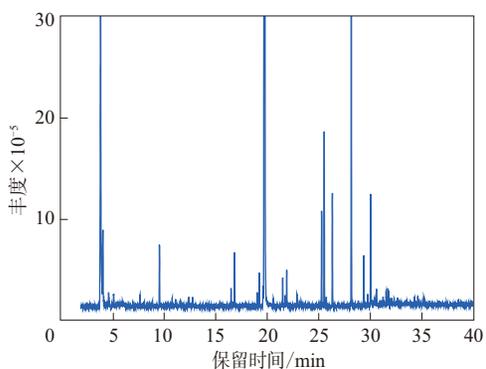


图6 促进剂MBT混炼胶硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

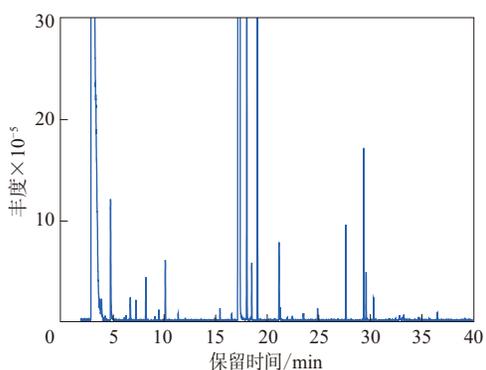


图7 促进剂CBS混炼胶硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

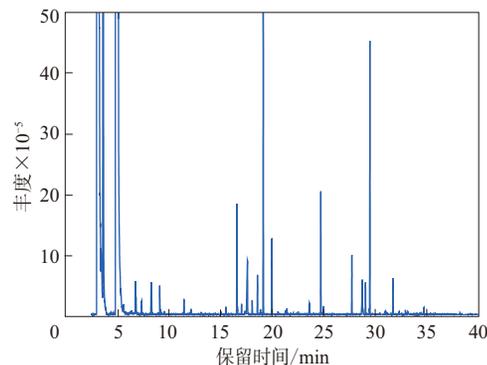


图8 促进剂TBBS混炼胶硫化烟气的GC/MS总离子流色谱

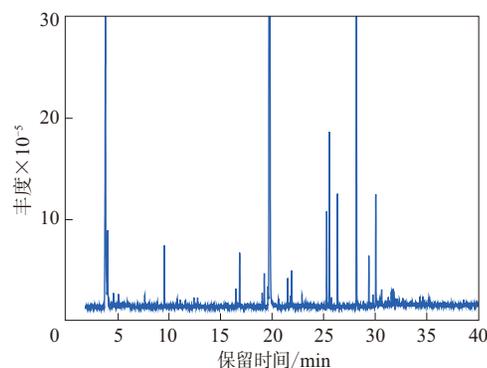
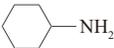
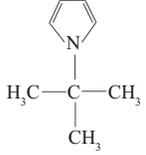
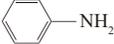
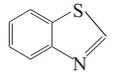
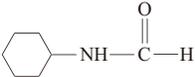
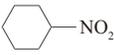
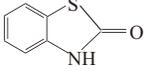


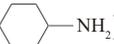
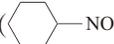
图9 促进剂DPG混炼胶硫化烟气的GC/MS总离子流色谱
化合物氧化;(4)前两种来源化合物互相反应。虽然促进剂DPG硫化烟气中的含氮物质种类很少,只有苯胺1种,但是因其产生的量较大,且苯胺毒性较大,对环境的危害不容忽视。

促进剂模拟硫化试验结果只能说明硫化烟气中部分含氮组分来源于促进剂本身,并不能说明其在胶料中产生的挥发分的危害。促进剂混炼胶硫化烟气中的含氮组分是促进剂经过各种反应变化所产生的。从表1可以看出,4种促进剂混炼胶硫化烟气中的含氮组分种类从少到多仍然为:DPG, MBT, CBS, TBBS。这与促进剂模拟硫化试验结果相同。促进剂DPG混炼胶硫化烟气中依然有较多苯胺,且有新的含氮物质生成,因此即使在橡胶硫化体系中促进剂DPG不单独使用,而是与其他促进剂配合使用,在胶料配方设计时仍应尽量避免使用促进剂DPG。对比促进剂MBT, CBS和TBBS混炼胶,促进剂MBT混炼胶有明显优势,其硫化烟气中含氮组分种类少,毒性也较低。虽然促进剂CBS混炼胶硫化烟气中的含氮组分种类比促进剂TBBS

表1 模拟硫化条件下4种促进剂及其混炼胶硫化烟气中的含氮组分分析结果

序号	结构	保留时间/min	促进剂 MBT	促进剂MBT 混炼胶	促进剂 CBS	促进剂CBS 混炼胶	促进剂 TBBS	促进剂TBBS 混炼胶	促进剂 DPG	促进剂DPG 混炼胶
1	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$	4.86					S	VS		
2	n. id.	6.76					W	W		
3	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	8.28					W	W		
4	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_3$	9.13						W		
5	n. id.	11.94					W			
6	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	16.60						M		
7	n. id.	17.05						W		
8		17.42			S	VS				
9	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	17.63					W	W		
10	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	18.89					W	W		
11		20.00					W	M		
12	n. id.	21.25			W					
13		21.33	W	W	W	W	W	W	S	S
14	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	21.46					W	W		
15	n. id.	23.09					M			
16	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	24.74					W	M		
17	n. id.	25.00						W		
18	n. id.	29.03	W							
19	n. id.	29.39								W
20		29.48	M	W	M	M	W	M		
21		29.69			W	W				
22	n. id.	30.43				W				
23	n. id.	31.73					W	W		
24	n. id.	31.84					W			
25		33.38			M	W				
26		35.80		W			W	W		
含氮化合物种类			3	3	6	6	14	16	1	2

注:1) W表示检测到的含氮物质丰度小于 1×10^6 , M表示检测到的含氮物质丰度范围为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$, S表示检测到的含氮物质丰度范围为 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$, VS表示检测到的含氮物质丰度不小于 1×10^8 ; 2) n. id. 表示结构未确定。

混炼胶少,但环己胺(—NH₂)和硝基环己烷()的毒性较大,对环境的危害也较大。促进剂TBBS混炼胶硫化烟气中叔丁胺[(CH₃)₃C—NH₂]的含量和毒性都很大且很活泼,其发生很多反应生成的大量含氮副产物都有相应的毒性。

综上所述,4种促进剂中促进剂MBT对环境更友好。如果必须选用其他促进剂,为保护环境和工作人员健康,应参考硫化烟气中含氮组分分析结果,选用硫化烟气中含氮组分对人体毒性低,或者通过添加可与硫化烟气中毒性较高的含氮组分发生反应生成大分子留在硫化胶中的助剂,减少有毒物质排放。

3 结语

本工作在顶空瓶中以热空气老化方式模拟硫化条件,采用GC/MS定性分析4种常用促进剂及其混炼胶硫化烟气中的含氮组分。在检测到的26种含氮组分中,确定了15种组分的分子结构,并根据各含氮组分半定量结果进行分级。橡胶硫化烟气组分非常复杂,本工作针对促进剂精准定位硫化烟气污染物的来源及其结构,研究结果为环保部

门对橡胶相关企业的环境监控提供了一定依据,对橡胶企业技术人员进行胶料配方设计具有重要参考价值。

参考文献:

- [1] 张建萍,陈哲铭,林函,等. 橡胶硫化烟气的组分和污染控制探讨[J]. 橡塑技术与装备,2015,41(7):52-57.
- [2] 陈家琦. 胶布热定型硫化烟气组分的剖析[J]. 化工环境,1993,13(5):293-296.
- [3] 周青山. 橡胶加工过程中烟气的测定[J]. 橡胶工业,1989,36(4):220-226.
- [4] 王秋颖,周峰,李贵君. 炼胶车间粉尘和烟气的危害及防治措施[J]. 橡塑技术与装备,2013(6):61-63.
- [5] Asplund J, Trelleborg. Curing Fumes—A Large-Scale Study[J]. K. G. K.,1995,48(4):276-280.
- [6] Willoughby B G, Shawbury. The Rapra Vulcanisation Fume Project—Ingredient/Emission Relationships through Computerised Analysis[A]. International Rubber Conference.Germany,1991:24-27.
- [7] 彭森明. 橡胶轮胎厂炼胶排净化方法[J]. 轮胎工业,2009,29(2):71-74.
- [8] 谢忠麟. 橡胶制品应对环保法规(续完)[J]. 橡胶工业,2016,63(9):696-702.
- [9] 关华政. 橡胶轮胎工业与环境[J]. 轮胎工业,2013,33(5):259-261.

收稿日期:2017-12-08

Analysis of Nitrogen-containing Components in Vulcanization Fume of Accelerator by Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method

WU Aiqin, LIU Xuejiao, WEN Shao, WANG Chao, ZHANG Qingzhi

(EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: The nitrogen-containing components in the vulcanization fume of four commonly used curing accelerators (MBT, CBS, TBBS and DPG) and the compounds with those four accelerators were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry method, the vulcanization fume was obtained by using hot air aging in a headspace bottle which simulated the tire curing condition. 26 nitrogen-containing components were detected, in which the chemical structures of 15 components were identified. The results showed that the amounts of the nitrogen-containing components in the four accelerators and vulcanization fumes of their compounds increased in the order of: DPG, MBT, CBS, TBBS. The vulcanization fume of accelerator DPG and its compound possessed a high level of aniline, so that accelerator DPG should be avoided in compound formulation. The vulcanization fume of accelerator MBT and its compound had less nitrogen-containing components and lower toxicity, indicating that accelerator MBT was an environmentally friendly accelerator.

Key words: vulcanization fume; accelerator; nitrogen-containing components; gas chromatography/mass spectrometry; simulated vulcanization condition