

从核磁共振谱分析橡胶助剂 对轮胎环保合规性的影响

何重辉, 曹丽华, 张赛男

(南京出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001)

摘要: 在研究欧盟REACH法规附件XVII和其指定的核磁共振检测技术的基础上, 通过大量的检测实例, 阐述除填充油以外的其他橡胶助剂对轮胎环保合规性的影响情况, 为国内企业应对欧盟环保法规提供参考。

关键词: 轮胎; 橡胶助剂; 多环芳烃; 核磁共振; 欧盟法规; 环保

2011年, 欧洲轮胎及橡胶制造商协会(ETRMA)连续2次花费近60万欧元对欧盟市场上的轮胎进行了大规模的抽查。2011年3月1日, ETRMA发布调查报告称, 在欧盟市场抽查了45个品牌110条轮胎, 共进行184项测试, 其中12条轮胎的21个部位的多环芳烃(PAHs)含量超标, 不合格率为10.9%。而所有不合格轮胎均产自中国, 据此推算在欧盟市场有上千万条进口的不合格轮胎随时面临被强制撤回或召回的处罚, 损失无法估算。2011年10月19日, ETRMA发布了第2次抽查结果, 在欧盟市场抽查了产自11个国家50个工厂的51个品牌94条轮胎, 其中31个品牌不在第1次抽查中。结果显示仍有10条轮胎不合格, 不合格率为10.6%。不合格轮胎中, 除1条摩托车轮胎产自泰国, 其余的又都产自中国。2011年12月, 德国莱茵兰-法尔茨州环境部公布了轮胎中多环芳烃含量的官方抽查结果, 在被抽查的19条轮胎中有2条产自于中国的轮胎“不合法”, 不合格率为10.5%。

欧盟官方及ETRMA的检测强烈显示欧盟轮胎市场将面临欧盟2005/69/EC指令和欧盟REACH(1907/2006/EC)法规施行以来最严厉的监管, 而已被查出问题的中国轮胎更是首当其冲。从另外一个角度来看, 中国轮胎出口强劲已引起欧盟极大的关注, 上述法规正是欧盟控制中国轮胎进入欧盟市场的技术性贸易壁垒措施。

欧盟对轮胎中的多环芳烃测定方法有严格的要

求, 其特有的样品分离、前处理技术及核磁共振检测手段不是常规实验室所拥有的。由于核磁共振法得出的多环芳烃测试结果与其它检测方法有着巨大的区别, 因此非核磁共振法测试得出的“合格”结论会误导相关轮胎企业继续向欧盟出口不合格的轮胎, 使企业遭受巨大损失。本文介绍欧盟法规指定的核磁共振检测技术及部分轮胎用橡胶助剂的核磁共振分析结果, 说明橡胶助剂对轮胎环保合规性的影响, 为国内企业应对欧盟环保法规提供参考。

1 欧盟法规指定的轮胎检测方法——核磁共振法

1.1 欧盟法规指定的轮胎测试流程

与传统测试方法相比, 欧盟法规指定的轮胎测试方法有许多特殊之处, 下面仅从测试对象和检测流程2方面进行说明。

传统的测试方法是整条轮胎作为一个检测单元进行混测; 而欧盟指定的核磁共振法是将整条轮胎拆分成至少5个部位如胎面、胎侧、胎圈、三角胶、气密层作为检测单元分别进行检测。

传统测试方法的流程如图1所示。欧盟法规指定的核磁共振法检测流程如图2所示。

1.2 核磁共振法

1.2.1 核磁共振原理

原子核是由中子和质子所组成, 因此有相应的



图1 传统检测流程

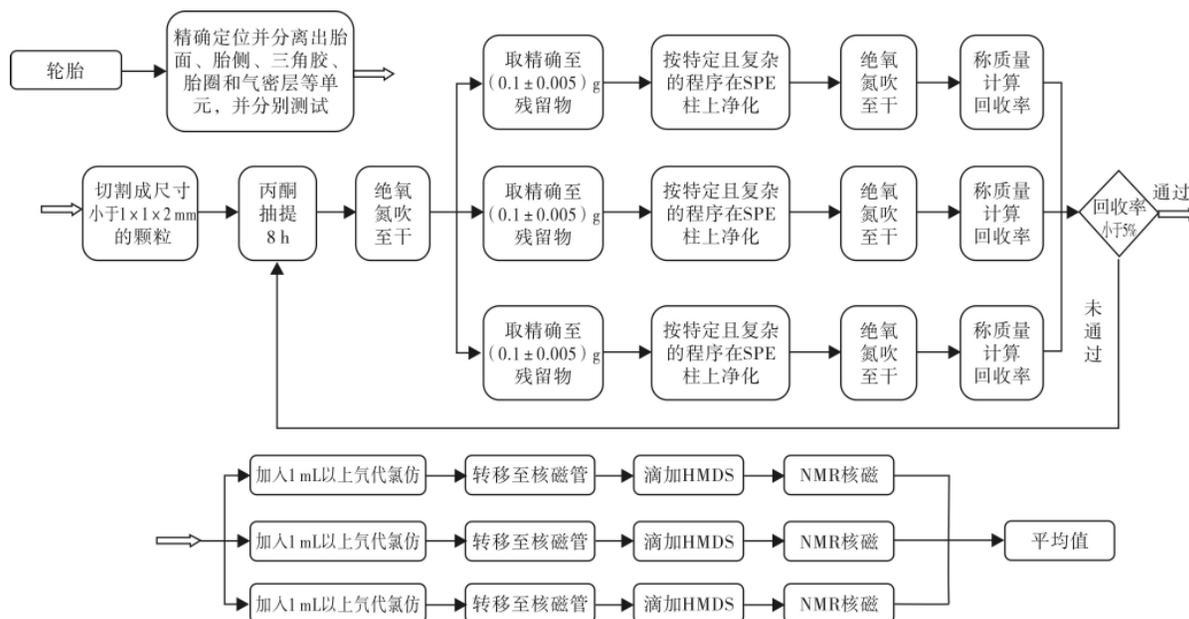


图2 欧盟法规指定的核磁共振法检测流程

质量数和电荷数。很多种同位素的原子核都具有自旋量子数,是核磁共振研究的对象。

原子核可按自旋量子数分为3类。(1)中子数和质子数均为偶数的原子核,如 ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S ,自旋量子数为0,此类原子核不能用核磁共振法进行测定。(2)中子数和质子数其一为偶数、另一为奇数的原子核,则自旋量子数为半整数,如自旋量子数为 $1/2$ 的原子核 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{37}Se 等;自旋量子数为 $3/2$ 的原子核 ^7Li , ^9Be , ^{11}B , ^{33}S , ^{35}Cl , ^{37}Cl 等;自旋量子数为 $5/2$ 的原子核 ^{17}O , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{55}Mn 等。(3)中子数和质子数均为奇数的原子核,则自旋量子数为整数,如自旋量子数为1的原子核 ^2H (D), ^6Li , ^{14}N 等;自旋量子数为2的原子核 ^{58}Co 等;自旋量子数为3的原子核 ^{10}B 等。上述(2)和(3)类原子核是核磁共振研究的对象。其中自旋量子数为 $1/2$ 的原子核,其电荷均匀分布于原子核表面,这样的原子核不具有电四极矩,其核磁共振的谱线窄,最适宜于核磁共振检测。轮胎的核磁共振检测采用的就是氢谱分析。

在静磁场中,具有自旋量子数的原子核存在不

同能级。此时,如运用某一特定频率的电磁波来照射样品,并使该电磁波满足一定的条件,原子核即可进行能级之间的跃迁,这就是核磁共振。当发生核磁共振现象时,原子核在能级跃迁的过程中吸收了电磁波的能量,由此可检测到相应的信号。从这个角度来看,用核磁共振法可以检测出不同的元素及其同位素。但核磁共振法的最主要功效在于对某一选定的磁性核种来说,不同官能团中核的共振频率稍有变化,即在谱图中的位置有所不同,因此由不同的谱峰位置可以确定样品分子中存在着哪些官能团。

不同官能团的原子核谱峰位置相对于原点的距离,反映了它们所处的化学环境,故称为化学位移。

1.2.2 多环芳烃的化学位移

多环芳烃包括10000多种多环化学结构式化合物,是指分子中含有2个或2个以上苯环的碳氢化合物,可分为芳香稠环型及芳香非稠环型。芳香稠环型是指分子中相邻的苯环至少有2个碳原子相连的化合物,如萘、蒽、菲、芘等;芳香非稠环型是指

分子中相邻的苯环之间只有1个碳原子相连的化合物,如联苯、三联苯等。

在这些化合物中有一类是具有3个或3个以上苯环的非线性分子结构的多环芳烃,在其外围存在一

个特有的三环包围的湾区,在该区域(见图3中1所指示的区域)的氢原子被称为湾区氢。

由于湾区氢具有特定的化学位移8.3~9.5 ppm,氢谱能够识别并测量出它的含量。

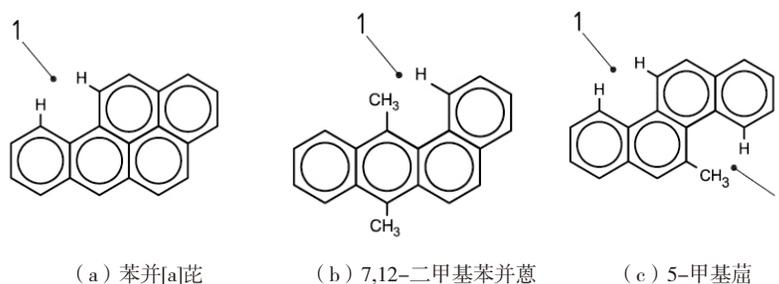


图3 湾区氢示意

欧盟2005/69/EC指令和欧盟REACH(1907/2006/EC)附件XVII所限定的8种多环芳烃均具有1~2个湾区结构,因此可以利用核磁共振检测技术进行识别并计算出相对于其他化学位移的百分比,数值越大,目标物的含量越高。8种多环芳烃的种类见表1。

1.2.3 核磁共振谱

本研究采用布鲁克公司AV300核磁共振仪,质子共振频率300.13 MHz。

仪器参数:检测核, ^1H ;脉冲程序,30°单脉冲;采样谱宽范围,-2~12 ppm;扫描次数,256;脉冲等待时间,2 s。

样品中湾区氢所占百分含量(H_{Bay})按下式计算:

$$H_{\text{Bay}} = \frac{I_2}{I_1 + I_3} \times 100\%$$

$$I_1 = I_0 - I_{\text{CHCl}_3}$$

式中 I_0 ——芳烃区域的氢谱面积,6.0~9.5 ppm,包含溶剂中未氘代化的 CHCl_3 信号;

I_{CHCl_3} —— CHCl_3 的氢谱面积(7.2 ppm附近);

I_1 ——纯芳烃部分的氢谱面积;

I_2 ——湾区的氢谱面积,8.3~9.5 ppm;

I_3 ——脂肪族与烯烃区域的氢谱面积,0.2~5.8 ppm。

典型的合规样品的核磁共振谱见图4,其湾区氢的含量为0.03%。

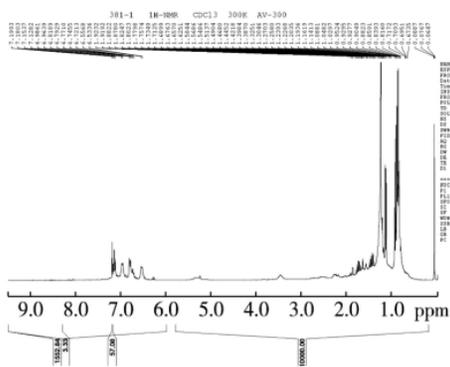
典型的超标样品的核磁共振谱见图5,其湾区氢的含量为0.45%。

2 轮胎胶料中部分助剂的核磁共振分析

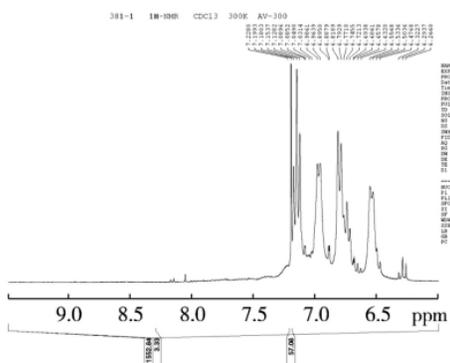
限于篇幅,本文仅介绍几种轮胎胶料助剂的核磁共振分析。

表1 欧盟法规限定的8种PAHs

中文名称	英文名称	CAS号
苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene (BaP)	50-32-8
苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene (BeP)	192-97-2
苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene (BaA)	56-55-3
蒽	Chrysen (CHR)	218-01-9
苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene (BbFA) (also called Benz[e]acephenanthrylene)	205-99-2
苯并[j]荧蒽	Benzo[j]fluoranthene (BjFA) (also called Benzo[j]fluoranthene)	205-82-3
苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene (BkFA)	207-08-9
二苯并[a,h]蒽	Dibenzo[a,h]anthracene (DBahA)	53-70-3



(a) 0~9.5 ppm区域



(b) 6.0~9.5 ppm局部放大

图4 合规样品的核磁共振谱

2.1 促进剂DCBS

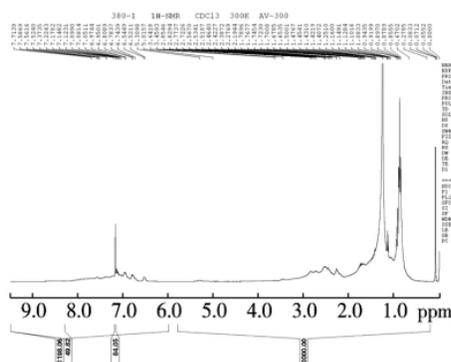
促进剂DCBS用于子午线轮胎，具有促进硫化及粘合作用。性状：灰白色或淡黄色粉末，易溶于苯、甲苯、氯仿、二硫化碳、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯，微溶于乙醇，不溶于水和稀酸、稀碱和汽油。分子结构见图6。

分子中不同位置的¹H化学位移：（1）苯环上的H化学位移6.5~8.0 ppm，数量4个；（2）环己基上的H化学位移0.9~3.5 ppm，数量22个。

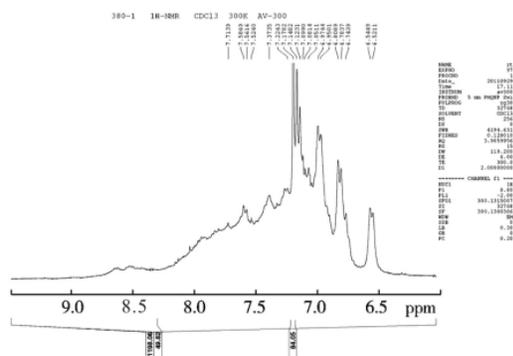
实验室检测样品的核磁共振谱见图7。检测结果验证了上述的¹H化学位移分析。

2.2 促进剂NOBS

促进剂NOBS是一种后效性快速硫化促进剂，能提高橡胶制品的物理性能及耐老化性能。性状：淡黄色颗粒，易溶于二氯甲烷、丙酮，溶于苯、四氯化碳、醋酸乙酯、乙醇，微溶于汽油，不溶于水。分子结构见图8。



(a) 0~9.5 ppm区域



(b) 6.0~9.5 ppm局部放大

图5 超标样品的核磁共振谱

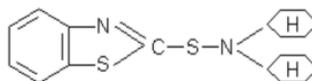


图6 促进剂DCBS的分子结构

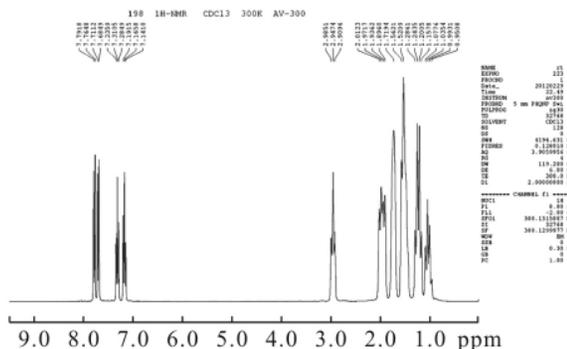


图7 促进剂DCBS的核磁共振谱

分子中不同位置的¹H：（1）苯环上的H化学位移6.5~8.0 ppm，数量4个；（2）—CH₂—上的H化学位移3.0~4.0 ppm，数量8个。

实验室检测样品的核磁共振谱见图9。检测结

果验证了上述的¹H化学位移分析。

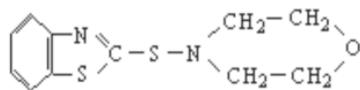


图8 促进剂NOBS的分子结构

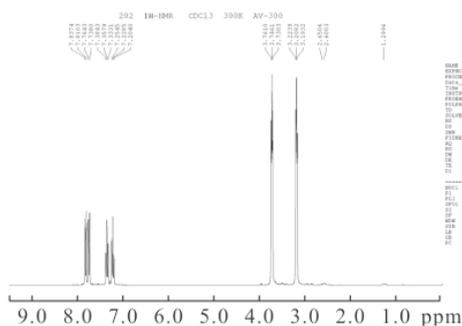


图9 促进剂NOBS的核磁共振谱

2.3 促进剂DM

促进剂DM是天然橡胶、合成橡胶及再生橡胶通用型促进剂。性状：在苯中重结晶的产品为浅黄色针状晶体，室温下微溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、丙酮、乙醇、乙醚等，不溶于水、醋酸乙酯、汽油及碱。分子结构见图10。

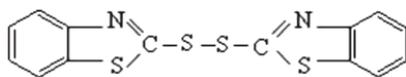


图10 促进剂DM的分子结构

分子中苯环上的¹H化学位移6.5 ~ 8.0 ppm，数量8个。

实验室检测样品的核磁共振谱见图11。检测结果除了验证苯环上的H以外，发现0.5 ~ 3.0 ppm存在杂质峰，这会影响轮胎的定值结果。

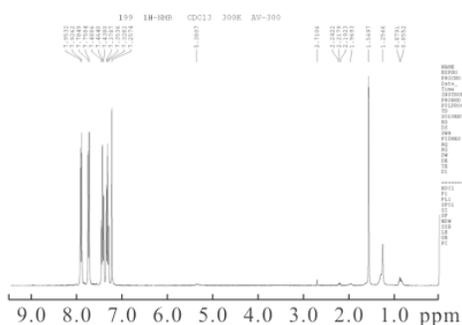


图11 促进剂DM的核磁共振谱

2.4 促进剂TMTD

促进剂TMTD用作天然橡胶、合成橡胶、胶乳的促进剂，并可用作硫化剂。性状：白色或淡黄色粉末，溶于苯、丙酮、氯仿，微溶于乙醇，不溶于水。分子结构见图12。

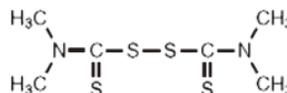


图12 促进剂TMTD的分子结构

分子中—CH₃上的¹H化学位移3.0 ~ 4.0 ppm，数量12个。

实验室检测样品的核磁共振谱见图13。检测结果除了验证甲基上的H以外，发现0.9 ~ 2.5 ppm存在杂质峰（7.2 ppm处为CHCl₃溶剂峰，计算时会扣除），这会影响轮胎的定值结果。

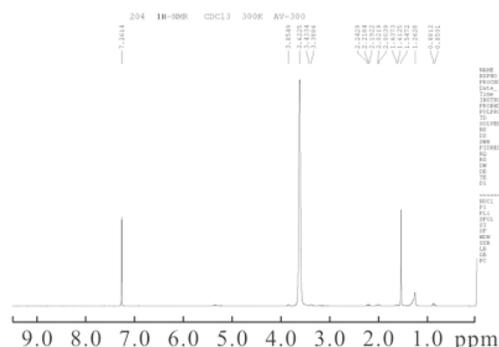


图13 促进剂TMTD的核磁共振谱

2.5 不溶性硫黄

不溶性硫黄由普通硫黄热聚合制得，分子链上的硫原子数高达108以上，主要用作橡胶的硫化剂。性状：黄色粉末，不溶于二硫化碳及其它溶剂。因分子式中无H，故无¹H化学位移。

实验室检测样品的核磁共振谱见图14。在0.2 ~ 2.5 ppm区间发现了杂质峰（7.2 ppm处为CHCl₃溶剂峰，计算时会扣除），这会影响轮胎的定值结果。

2.6 均匀剂40MS

均匀剂40MS主要用于轮胎气密层。性状：深褐色颗粒状固体，溶于石油醚，部分溶于强硫酸，

不溶于水，由不同极性的低相对分子质量树脂组成，是脂肪烃、芳香烃和环烷烃的混和物。

实验室检测样品的核磁共振谱见图15。按ISO 21461计算其湾区氢的含量为1.11%，大大超出0.35%的合格线，对轮胎的定值结果将产生重大影响。

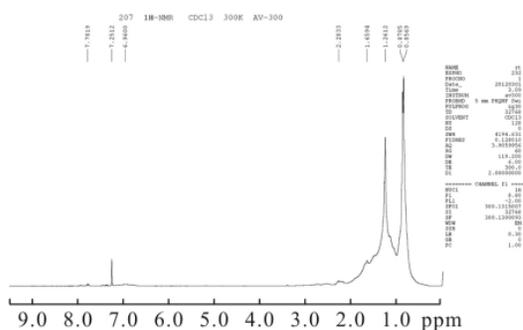
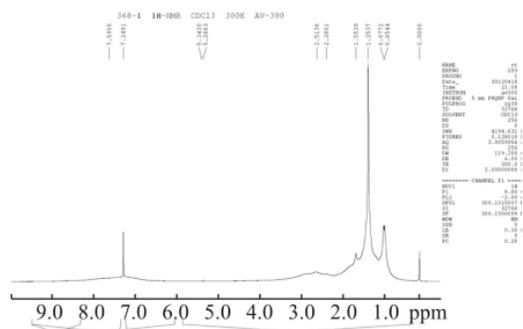
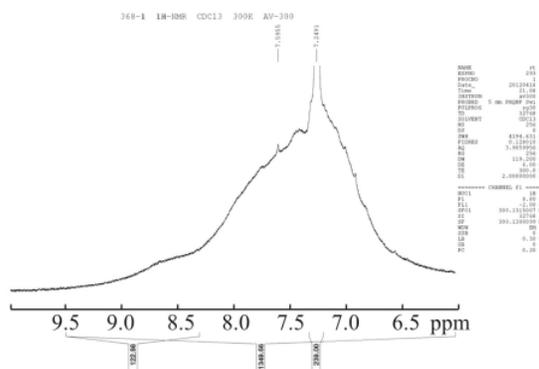


图14 不溶性硫黄的核磁共振谱



(a) 0~10.0 ppm区域



(b) 6.0~10.0 ppm局部放大

图15 均匀剂40MS的核磁共振谱

3 结语

从前面所介绍的核磁共振原理可以看出，¹H谱图特别有助于对目标物的结构分析，而定量分析在以往的核磁共振应用中较少涉及。由于每组共振峰的峰面积是具有相同化学环境的氢原子所产生信号的线性叠加，因此通过分析目标物在特定位置的峰面积与其他峰位的比值可以推测其含量的高低。

在欧盟法规中将化学位移为8.3~9.5 ppm的峰面积锁定为所限定的8种多环芳烃响应值，但事实上具有这种湾区结构的多环芳烃不止这8种，在美国环保署所列出的需要优先考虑的16种多环芳烃中就有菲、苯并[g,h,i]芘等物质同样具有湾区；甚至某些不具有湾区结构的物质在8.3~9.5 ppm区域内也有响应，如活泼氢等。因此欧盟的环保法规变得更具有挑战性。

对此，国内大多数轮胎制造企业的应对方法只是将填充油简单地替换成“环保油”。但通过对大量检测数据的分析比较和跟踪发现，中国产轮胎的核磁共振检测有害物质含量居高不下，且波动很大。这说明除了填料油影响轮胎的环保合规性之外，轮胎中其他的组成成分同样也会影响检测结果。原因很简单，目前欧盟认可的唯一检测方法ISO 21461中，有机溶剂对样品进行萃取时溶出的不仅仅是填充油，轮胎中所有组分都有可能渗透到萃取溶剂中，从而对检测结果产生影响。

以助剂为例，某些轮胎用橡胶助剂的主要成分从理论上分析不会在8.3~9.5 ppm区域产生响应，是安全的，但实际检测结果表明这些助剂仍具有很大的风险，因为其中的杂质对该区域响应产生了“贡献”。

总之，轮胎的环保合规性取决于其原材料，因此按照欧盟指定的测试方法对轮胎原材料进行检测比成品轮胎的检测更为重要。核磁共振法可以用于不同的轮胎用原材料（如填充油、胶料、促进剂、防老剂等）检测，以确保成品轮胎的环保法规合规性。

Analysis of Rubber Additives for the Environmental Regulatory Compliance by Nuclear Magnetic Resonance

He Chonghui, Cao Lihua, Zhang Sainan

(Nanjing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract: Based on Annex XVII of the EU REACH Regulations and approved NMR test method, with a large number of analysis examples of rubber additives, the compliance of rubber additives except for extension oil was reviewed, as a reference to domestic enterprises.

Keywords: tire; rubber additive; polycyclic aromatic hydrocarbon; NMR; EU regulation; environmental protection

信息·资讯

埃及对我国轮胎产品发起反倾销日落复审调查

日前,埃及工贸部国际贸易政策司决定对中国进口卡车和客运车用轮胎产品发起反倾销日落复审调查,涉案产品税号为40112000。我国商务部通知相关各方于2013年4月12日前

向调查机关登记并提交调查问卷答卷,并请已对埃及出口涉案产品的我国企业按埃及及相关法律要求,积极应诉,以维护本企业权益。
周永源

2012年我国累计各类橡胶新增资源量818.7万t

据中国物流信息中心统计和测算,2012年我国累计各类橡胶新增资源量818.7万t,同比增长5.0%。其中,天然橡胶新增资源量296.2万t,同比增长4.6%;合成橡胶新增资源量522.5万t,同比增长5.2%。

2012年,我国天然橡胶产区虽然遭受自然灾害的影响,但总体来说影响不大,加之前些年建设的橡胶园陆续投产,2012年天然橡胶产量呈现平稳且较快增长的趋势。初步统计,2012年我国天然橡胶累计产量79万t,同比增

长8%。

2012年我国合成橡胶产量继续保持增长,但增速有所减缓。2012年合成橡胶产量378.7万t,同比增长7.1%,增速同比下降6个百分点;全年多数月份的产量能够达到30万t以上,增速波动幅度较大。

据海关统计,2012年我国天然橡胶进口量为217.7万t,同比增长3.6%,增幅比上年下降9.3个百分点,降幅较为明显。

钱伯章