

裂解气相色谱-质谱法定量分析硫化胶中的丁苯橡胶

付友健, 徐 旗, 孙世悦, 程凡圣

[浦林成山(山东)轮胎股份有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要:研究裂解气相色谱-质谱法定量分析硫化胶中的丁苯橡胶(SBR)成分。结果表明:裂解气相色谱-质谱中的苯乙烯(St)、1,4-丁二烯(BD)和1,2-BD特征峰面积与其含量具有相关性,选择合适的标准曲线进行SBR中St、1,4-BD和1,2-BD的定量,测定结果具有较好的准确性和重复性。

关键词:裂解气相色谱-质谱;丁苯橡胶;苯乙烯;丁二烯;定量

中图分类号:TQ333.1;O657.7/.63

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)09-0583-03

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.09.0583



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶并用是改善胶料性能、提升轮胎品质的重要手段,因此硫化胶的胶型分析受到业内人士的关注。目前胶型分析主要集中于常用的天然橡胶、顺丁橡胶(BR)和乳聚丁苯橡胶(ESBR)^[1-6],而在分析溶聚丁苯橡胶(SSBR)时存在定量不准确的问题。SSBR中包括苯乙烯(St)和丁二烯(BD)结构单元,BD又存在顺式1,4-BD(cis-1,4-BD)、反式1,4-BD(trans-1,4-BD)和1,2-BD结构,其硫化胶裂解组分与SSBR的微观结构具有一定的相关性。SSBR广泛应用于轿车轮胎以提升其性能,因此开发适用于SSBR的St、1,4-BD和1,2-BD的定性定量分析方法,成为轮胎剖析工作的重点。

本工作选择常用的BR、ESBR、SSBR并用体系进行鉴定研究,通过裂解气相色谱-质谱联用仪分析各胶种裂解组分,从而确定丁苯橡胶中各成分的含量。

1 实验

1.1 主要原材料和试剂

BR,牌号9000,中国石化吉林石化公司产品。ESBR,牌号1502,中国石化齐鲁石化公司产品。SSBR,牌号2550,韩国LG化学有限公司产品;牌号2438,阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品。丙酮和三氯甲烷均为分析纯,市售品。

作者简介:付友健(1988—),男,山东临朐人,浦林成山(山东)轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事材料性能研究与测试工作。

E-mail:983320035@qq.com

1.2 主要设备和仪器

X(S)M-1.5型密炼机、XK(S)-160型开炼机和XLB-400-2(D)型电热平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;PY-3030D型热裂解仪,日本Froniter公司产品;8890A-5977B型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司产品。

1.3 试样制备

分别制备ESBR1502/BR9000并用比为100/0、80/20、60/40、40/60、20/80、0/100以及SSBR2550/SSBR2438并用比为100/0、80/20、60/40、40/60、20/80、0/100的并用体系,再通过混炼和硫化制得硫化胶片,将硫化胶片剪成1 mm×1 mm的长条状,取3 g左右试样用滤纸包好置于索氏抽提器中,加入一定量丙酮/三氯甲烷混合液(体积比为1:1),加热抽提8 h(至虹吸杯内溶剂无色),取出试样置于(100±2)℃烘箱中加热1~2 h,将溶剂挥发干净。

1.4 测试仪器条件

1.4.1 热裂解仪

取适量抽提后的试样于裂解仪中,进行热裂解。裂解仪设置如下:单击裂解模式,裂解温度 550℃,裂解时间 0.20 min,保护柱温度 280℃,自动模式。

1.4.2 气相色谱-质谱联用仪

色谱柱 HP-5MS;载气 氦气,流量 0.8 mL·min⁻¹;升温程序 50℃保持2 min后以20℃·min⁻¹的升温速率升至280℃,保持10 min;进

样口温度 280 ℃;离子源温度 270 ℃;四级杆温度 150 ℃;电离方式 EI;电离能量 70 eV;定量方式 SCAN(全扫描)。

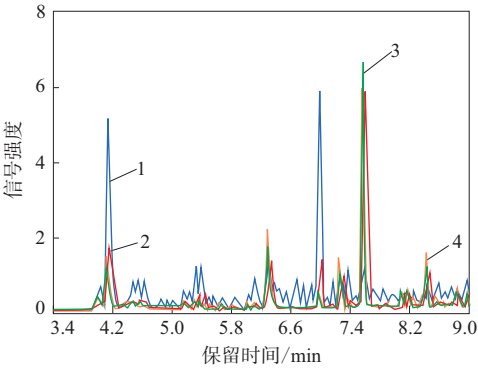
2 结果与讨论

2.1 已知硫化胶定性分析

BR9000, ESR1502, SSB2438和SSBR2550生胶微观结构见表1,硫化胶的裂解气相色谱-质谱和特征峰归属分别如图1和表2所示。

表1 各生胶组分质量分数

胶种	cis,trans-1,4-BD	1,2-BD	St
BR9000	0.98	0.02	
ESBR1502	0.66	0.10	0.24
SSBR2438	0.38	0.24	0.38
SSBR2550	0.25	0.50	0.25



1—BR9000;2—ESR1502;3—SSB2438;4—SSBR2550。

图1 4种硫化胶的裂解气相色谱-质谱

表2 硫化胶裂解特征峰及其归属

序号	保留时间/min	归属	特征碎片离子(amu)
1	4.138	BD单体	54,53,39
2	6.427	1,2-BD裂解产物	91,92
3	7.149	cis,trans-1,4-BD二聚体	79,93,54
4	7.448	1,2-BD二聚体	106,91
5	7.762	St单体	104,103,78

对比表1和2及图1可见,生胶微观结构不同,其硫化胶裂解产物也不同,因此可以根据生胶微观结构与硫化胶裂解特征产物建立相关性。根据保留时间和特征峰的大小可以初步定性硫化胶胶种。

2.2 标准曲线

取适量试样进行裂解试验,并按表3进行数据处理。由试验结果可以看出,随St含量的变化,

表3 数据处理与定量方式

序号	保留时间/min	归属	特征碎片离子(amu)		定量方式
			定量离子	定性离子	
1	4.138	BD单体	54	53,39	峰面积
2	7.149	cis,trans-1,4-BD二聚体	79	93,54	峰面积
3	7.448	1,2-BD二聚体	91	106	峰面积
4	7.762	St单体	104	103,78	峰面积

7.762 min处St单体特征峰面积占4个特征峰总面积的百分比(A)也发生变化,且具有较好的相关性。St质量分数-A曲线即St定量标准曲线如图2所示,曲线方程为 $y=0.0208e^{4.1795x}$,相关因数(R^2)为0.9939。

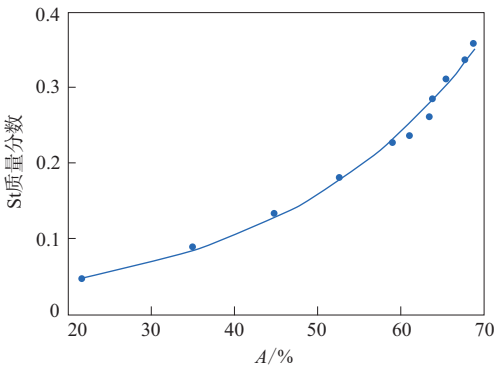


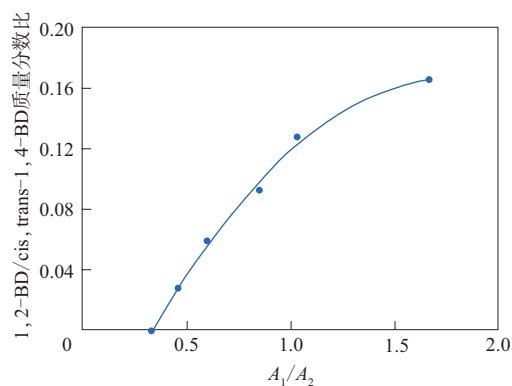
图2 St定量标准曲线

cis,trans-1,4-BD与1,2-BD含量变化与7.149和7.448 min处峰面积具有一定的相关性,可用于判断丁苯橡胶中1,2-BD含量,由于ESBR中乙烯基质量分数普遍在0.15(占BD)以下,1,2-BD含量可用于区分ESBR与SSBR。不同1,2-BD质量分数(占BD)的分析标准曲线如图3所示。1,2-BD质量分数(占BD)小于0.14的1,2-BD/cis,trans-1,4-BD质量分数比与7.149/7.448 min处峰面积比(A_1/A_2)的曲线方程为 $y=-0.079x^2+0.2795x-0.0814$, R^2 为0.9969;1,2-BD质量分数(占BD)为0.38~0.66的曲线方程为 $y=0.4811x-2.0696$, R^2 为0.978。

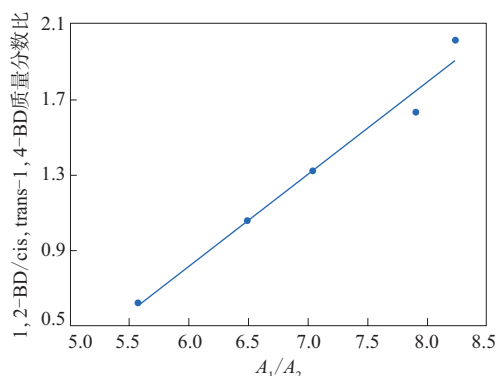
2.3 已知配方硫化胶验证

利用所建立的标准曲线对已知试样进行测定,结果如表4所示。

由表4可见:运用所建立的标准曲线测定硫化胶中St含量具有较好的准确性和稳定性;1,2-BD含量测定需选择合适的标准曲线,测试结果可用于区分ESBR与SSBR,且测定含量与实际值相差不大。



(a) 1,2-BD质量分数(占BD)小于0.14



(b) 1,2-BD质量分数(占BD)为0.38~0.66

图3 1,2-BD/cis,trans-1,4-BD质量分数比测定标准曲线

3 结论

本方法适用于ESBR, SSBR, BR中St, BD和1,2-BD的定量测定, St和BD的定量具有较高的准确性和重复性, 1,2-BD的定量需根据峰面积比

表4 已知配方硫化胶验证

项 目	St质量 分数	BD质量 分数	1,2-BD质量 分数(占BD)
测定值			
1	0.294	0.706	0.524
2	0.304	0.696	0.563
3	0.290	0.710	0.586
4	0.314	0.686	0.612
5	0.313	0.687	0.569
6	0.299	0.701	0.533
平均值	0.302	0.698	0.565
相对标准偏差/%	3.26	1.41	5.81
理论值	0.302	0.698	0.567
测定值与理论值的差	0	0	-0.02

值,选择合适的标准曲线进行,具有较好的准确性和重复性。本方法主要解决SSBR无法定量或定量存在偏差的问题,可以有效区分所用丁苯橡胶的种类,并准确定量St, 1,4-BD和1,2-BD。

参考文献:

- [1] 黄存影,杜孟成,李庆朝,等. 裂解气相色谱-质谱法定性分析轮胎胶料中的橡胶种类[J]. 轮胎工业, 2020, 40(6): 379-383.
- [2] 刘植榕,汤华远,郑亚丽. 橡胶工业手册(修订版) 第八分册 试验方法[M]. 北京:化学工业出版社, 1989.
- [3] 孙衍林. 使用红外光谱法和热重法分析硫化橡胶的成分[J]. 上海塑料, 2021, 49(1): 55-58.
- [4] 吴华忠,何文绚,许渊波,等. 并用橡胶的胶种鉴定[C]. 第十五届全国分子光谱学术报告会论文集,北京:中国化工学会, 2008.
- [5] 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.
- [6] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社, 2004.

收稿日期: 2021-03-10

Quantitative Analysis of Styrene Butadiene Rubber in Vulcanizate by Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry

FU Youjian, XU Qi, SUN Shiyue, CHENG Fansheng

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The component of styrene butadiene rubber (SBR) in vulcanizates was determined by using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that, the characteristic peak areas of styrene (St), 1,4-butadiene (BD) and 1,2-BD in the pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry were correlated with their contents. Therefore, the contents of St, 1,4-BD and 1,2-BD in the SBR vulcanizates could be quantitatively determined by comparing their corresponding characteristic peak areas to the standard curves. It was confirmed that the analysis results had good accuracy and repeatability.

Key words: pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry; SBR; styrene; butadiene; quantization