

# 轮胎胶种鉴定的测试方法分析

左力力, 顾 瑛, 郇 坚, 胡祥伟, 王丹灵

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 研究轮胎中胶种鉴定的分析方法。结果表明: 单独采用衰减全反射红外光谱法、裂解气相色谱-质谱法或差示扫描量热法进行轮胎中胶种鉴定都存在局限性, 对复杂胶种并用情况鉴定不准确; 3种检测手段联合应用, 可更准确、更有效地进行轮胎胶种的鉴定。

**关键词:** 轮胎; 胶种鉴定; 衰减全反射红外光谱; 裂解气相色谱-质谱; 差示扫描量热法

**中图分类号:** TQ336.1; O657.63/.7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2022)02-0117-03

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.02.0117



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

随着汽车市场的日益扩大, 轮胎行业的竞争愈演愈烈, 橡胶作为轮胎最主要的原材料越来越受到关注。目前, 应用较多的橡胶种类定性分析方法是衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)法<sup>[1]</sup>, 其不需要透过样品的信号, 而是通过样品表面的反射信号获得样品表层有机成分信息。与传统红外光谱测试方法相比, 简化了样品的制作过程, 优势明显。其次是裂解气相色谱法<sup>[2]</sup>, 对于并用胶的胶种鉴定有特定优势, 尤其是裂解气相色谱-质谱(Py-GC-MS)分析法, 将裂解产物经气相色谱柱分离后通向质谱, 得到裂解产物的分子离子峰, 可以更准确地判定裂解产物, 从而判别胶种。

差示扫描量热(DSC)法也是鉴定胶种的较好方法<sup>[3]</sup>, 它是通过测定不同胶种的玻璃化温度, 从而区分胶种。

本工作研究各种测试方法在轮胎胶种鉴定中的应用并进行对比分析。

## 1 实验

### 1.1 原材料

天然橡胶(NR), SVR10, 越南产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号1502, 中国石化燕山石化公司产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石油四川石化有限责任公司产品; 丁腈橡胶(NBR), 牌号26, 俄罗斯

产品; 三元乙丙橡胶(EPDM), 牌号6565, 美国陶氏集团产品; 丁基橡胶(IIR), 牌号532, 盘锦和运新材料有限公司产品。

### 1.2 试验仪器

ATR-FTIR仪, 美国Thermo Fisher公司产品; DSC仪, 瑞士Mettler-Toledo公司产品; Py-GC-MS(FID检测器)仪, 美国Agilent公司产品; 甲基硅氧烷毛细管色谱柱UA5-30M-0.25F和裂解器PY-2020ID, 日本Frontier Lab公司产品。

### 1.3 试验方法

(1) ATR-FTIR法。将样品剪成厚度为1~2 mm的薄片, 压入ATR附件, 设置光谱分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ , 样品扫描次数为32, FTIR的透射波长范围为 $675\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) DSC法。称取约10 mg样品, 尽量平铺在坩埚底部压紧, 盖盖密封, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 设置初始温度为 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 终温为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 氮气流速约为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3) Py-GC-MS法。首先需将样品进行抽提, 除去可能影响色谱分离效果的各种添加剂, 根据不同胶种选用不同抽提溶剂, 参考GB/T 3516—2006<sup>[4]</sup>, 裂解炉炉体温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 接口温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。气相色谱条件: 进样口温度  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 传输线温度  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 分流比 30:1; 载气(氦气)流量  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 柱温 初始 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持5 min, 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 再以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持8 min。质谱条件: 离子源温

**作者简介:** 左力力(1988—), 女, 浙江杭州人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎及其原材料检测工作。

**E-mail:** zuolili521023672@126.com

度 230 ℃, 四极杆温度 150 ℃, 扫描方式 全扫描, 扫描质荷比范围 50~650。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ATR-FTIR测试结果分析

各胶种的ATR-FTIR谱图如图1和2所示, 主要红外光谱特征峰及其归属见表1。

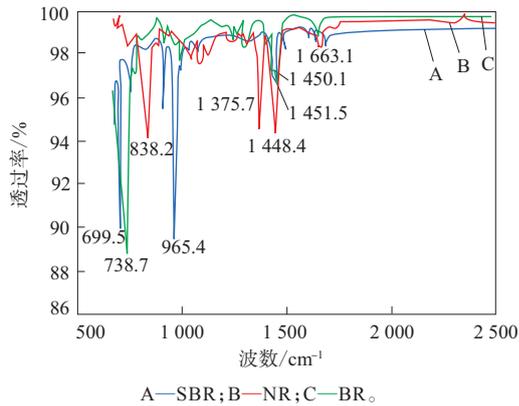


图1 SBR, NR和BR的ATR-FTIR谱图

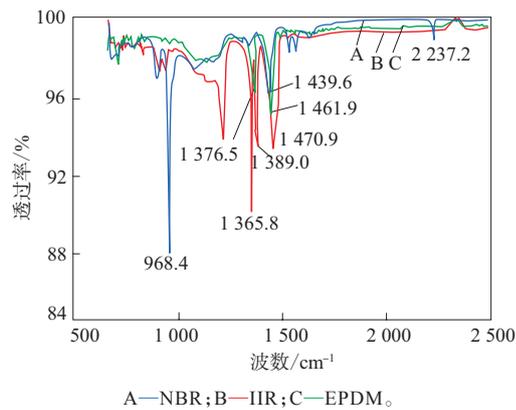


图2 NBR, IIR和EPDM的ATR-FTIR谱图

通过特征峰的波数来判断橡胶的种类简单便捷<sup>[5-9]</sup>。在分析成品轮胎时, 可能会受到各种助剂或填料的影响, 建议将样品进行溶剂抽提后再检测。经过长期的测试还发现, 测试并用胶时, 占比小于5%的胶种的特征峰可能会无法检测出来, 主要受占比较大的胶种影响。

### 2.2 DSC测试结果分析

6个胶种的玻璃化温度( $T_g$ )测定结果见图3。

由图3可见: BR的 $T_g$ 为-101.3 ℃, 是非常具有特征性的, 通过 $T_g$ 可以区别BR与其他胶种; NR, SBR, IIR, NBR和EPDM的 $T_g$ 并没有很大差别, 而

表1 各胶种主要特征峰及其归属

| 胶种   | 特征峰波数/cm <sup>-1</sup> | 归属                     |
|------|------------------------|------------------------|
| NR   | 836                    | 顺式双取代碳-碳双键上C-H的面外变形振动  |
|      | 1376                   | 甲基的对称变形振动              |
|      | 1449                   | 亚甲基的反对称变形振动            |
|      | 1663                   | C=C的伸缩振动               |
| SBR  | 699                    | 单取代苯环C-H的面外弯曲振动        |
|      | 967                    | 反式1,4-结构=C-H的弯曲振动      |
|      | 1450                   | CH <sub>2</sub> 的变形振动  |
| BR   | 738                    | 顺式双取代碳-碳双键上C-H的面外变形振动  |
|      | 1654                   | C=C的伸缩振动               |
| EPDM | 1376                   | 甲基的对称变形振动              |
|      | 1461                   | 亚甲基的弯曲振动和甲基的非对称弯曲振动    |
| IIR  | 1366                   | 甲基的对称变形振动              |
|      | 1389                   | 甲基的对称变形振动              |
|      | 1470                   | =CH <sub>2</sub> 的弯曲振动 |
| NBR  | 968                    | 反式1,4-结构=C-H的弯曲振动      |
|      | 1439                   | =CH <sub>2</sub> 的弯曲振动 |
|      | 2237                   | -CN的伸缩振动               |

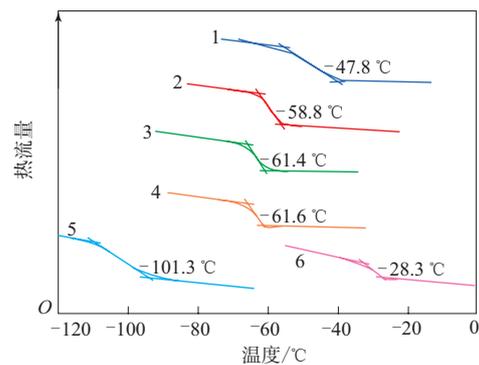


图3 6个胶种的DSC谱

且轮胎中的添加剂对橡胶的 $T_g$ 也有一定影响, 其中SBR的 $T_g$ 还受到其中苯乙烯和乙烯基含量的影响, 因此鉴别这些胶种需要借助其他检测手段。

### 2.3 Py-GC-MS测试结果分析

SBR的总离子流谱见图4。

由图4可见, 在保留时间为1.93, 6.47和8.48 min处提取到了SBR的3种主要裂解产物1,3-丁二烯、4-乙烯基-1-环己烯和苯乙烯的质谱峰。因此, 可以通过这些裂解产物及其保留时间来判定SBR的存在。

6个胶种的裂解产物及其保留时间见表2。

从表2可以看出, 单胶种使用时通过裂解产物的质谱峰和保留时间可以准确地鉴别出胶种, NR与其他橡胶并用时也比较容易鉴别, 但是BR/SBR并用时判定准确度较低, 主要是难以判断1,3-丁

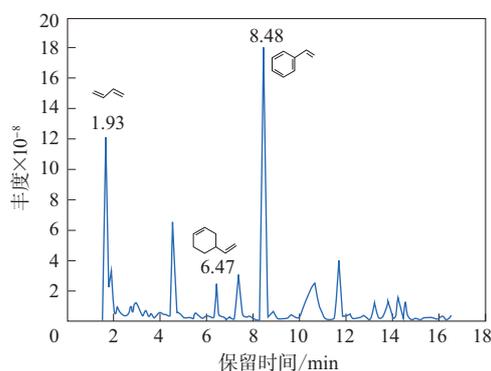


图4 SBR的总离子流谱

表2 各胶种的裂解产物及对应的保留时间

| 胶种   | 裂解产物        | CAS号       | 保留时间/min |
|------|-------------|------------|----------|
| NR   | 异戊二烯        | 78-79-5    | 2.07     |
|      | 柠檬烯         | 138-86-3   | 10.93    |
| SBR  | 1,3-丁二烯     | 106-99-0   | 1.93     |
|      | 4-乙烯基-1-环己烯 | 100-40-3   | 6.47     |
|      | 苯乙烯         | 100-42-5   | 8.48     |
| BR   | 1,3-丁二烯     | 106-99-0   | 1.93     |
|      | 4-乙烯基-1-环己烯 | 100-40-3   | 6.47     |
| EPDM | 1-己烯        | 592-41-6   | 1.57     |
|      | 1-庚烯        | 592-76-7   | 2.40     |
|      | 2-甲基-1-庚烯   | 15870-10-7 | 4.19     |
| IIR  | 异丁烯         | 115-11-7   | 1.89     |
|      | 二异丁烯        | 107-39-1   | 13.56    |
| NBR  | 1,3-丁二烯     | 106-99-0   | 1.93     |
|      | 丙烯腈         | 107-17-1   | 2.15     |
|      | 4-乙烯基-1-环己烯 | 100-40-3   | 6.47     |

二烯和4-乙烯基-1-环己烯是全部归属于SBR还是SBR/BR并用,需要借助于DSC、核磁共振等其他手段。另外,Py-GC-MS法检测样品量很小,建议多次试验后再进行判定。

### 3 结语

通过以上测试结果可见,单独采用ATR-FTIR法、Py-GC-MS法或DSC法可以鉴定轮胎中的个别胶种,但都存在局限性,对于胶种复杂的并用橡胶,采用单一的分析方法会出现特征峰区别不明显、玻璃化温度相近、热裂解产物有较多相同的情况,不能很明确地判定。采用以上3种方法联合测试,综合分析,能较准确地鉴定轮胎胶种,促进轮胎胶料的配方分析研究。

### 参考文献:

- [1] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶鉴定 红外光谱法: GB/T 7764—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [2] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分会. 橡胶裂解气相色谱分析法 第1部分: 聚合物(单一及并用)的鉴定: GB/T 29613. 1—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [3] 刘英姿. 差示扫描量热法在汽车轮胎橡胶鉴别中的应用[J]. 中国人民公安大学学报, 2003, 36(4): 16-19.
- [4] 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.
- [5] 武晶. 红外光谱法鉴定几种难于区分的橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(1): 51-54.
- [6] 丁文丽, 齐生凯, 王超, 等. 硫化胶中橡胶油含量的测定[J]. 橡胶工业, 2020, 67(6): 472-474.
- [7] 吴霞. 仪器分析在合成橡胶中的应用研究进展[J]. 石化技术, 2021, 28(8): 12-14.
- [8] 朱强强, 王静. 基于ATR-FTIR的航空丁腈橡胶鉴别研究[J]. 失效分析与预防, 2021, 16(2): 98-101, 106.
- [9] 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.

收稿日期: 2021-08-05

## Analysis of Testing Methods for Identification of Rubber Type in Tires

ZUO Lili, GU Ying, LI Jian, HU Xiangwei, WANG Danling

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The testing methods for identification of rubber type in tires was studied. The results showed that, attenuated total reflection infrared spectroscopy, pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry and differential scanning calorimetry were effective methods to characterize the tire rubber materials; however, use of a single method had limitations in the identification of the rubber type. The combination of the three detection methods could identify tire rubber type more accurately and effectively.

**Key words:** tire; rubber type identification; attenuated total reflection infrared spectroscopy; pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry; differential scanning calorimetry method