

硫化胶中橡胶种类的定性和定量分析

刘丽, 王君, 黄义钢, 郭丽丽, 李晨晨, 刘树峰

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要:采用裂解-气相色谱/质谱(Py-GC/MS)法研究子午线轮胎常用的天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)和溴化丁基橡胶(BIIR)4种橡胶及其并用胶NR/SBR, SBR/BR, NR/BR和NR/BIIR, 确定4种橡胶的特征裂解产物, 建立Py-GC/MS法定性定量分析未知硫化胶中并用橡胶的方法。结果表明, 本方法在未知硫化胶分析时定性分析非常准确, 可做半定量分析, 重复性良好, 相对标准偏差为0.01%。

关键词:裂解-气相色谱/质谱; 硫化胶; 橡胶种类; 并用比

中图分类号: O657.63/.7; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)07-0443-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.07.0443



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

众所周知,天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)和卤化丁基橡胶(XIIR)是子午线轮胎常用的橡胶^[1]。随着社会快速发展,人们向往更安全、更舒适、更节能地使用汽车交通工具,实现美好出行,促使轮胎向超高性能方向发展。为获得更好的轮胎性能,橡胶并用已成为轮胎行业普遍的配方开发方法。在轮胎配方分析工作中,无论是竞品轮胎、试验轮胎还是市场返回轮胎,橡胶种类及其并用比都是重要的分析项目。

当前检测橡胶种类及其并用比常用的方法有红外光谱法^[2]、热重分析法^[3]、裂解-气相色谱/质谱(Py-GC/MS)法^[4-6]和差示扫描量热法等。红外光谱的透射分析法需将硫化胶裂解后在溴化钾片上涂膜,操作繁琐且会产生难闻的裂解物气体,而反射分析法分析硫化胶时,有机或无机填料会影响光谱分析^[7]。热重分析法因SBR与BR的裂解温度相近,裂解峰无法完全区分,重复性较差。差示扫描量热法可依据玻璃化温度判断橡胶种类,但是NR与SBR并用相容性好时,差示扫描量热法很可能只观察到一个玻璃化转变台阶,易造成误判。Py-GC/MS法是将裂解器、气相色谱、质谱联用的分析技术,可使高分子材料受热裂解成小分子,经气相色谱分离后由质谱直接鉴定化合物的结

构,定性分析结果准确可靠。Py-GC/MS法灵敏度高,进样量少,一般只需要微克级甚至更少的样品量,且温度、流速等参数可精确控制,检测重复性好^[8]。

本工作采用Py-GC/MS法探讨硫化胶中橡胶的种类定性及并用比定量分析的方法。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; SBR, 牌号1502, 韩国锦湖石化公司产品; 溴化丁基橡胶(BIIR), 牌号2302, 浙江信汇新材料股份有限公司产品; BR, 牌号9000, 北京燕山石油化工有限公司产品; 丙酮和氯仿, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 配方

基本配方: 橡胶 100, 炭黑 50, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂6PPD 1.5, 防老剂TMQ 0.8, 防焦剂CTP 0.3, 不溶性硫黄HDOT-20 1.5, 促进剂TBBS 1。

用于绘制标准工作曲线的橡胶并用比如下: NR/SBR 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0; SBR/BR 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0; NR/BIIR 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100; NR/BR 10/90, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0。

作者简介:刘丽(1985—),女,山东泰安人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方剖析及材料检测工作。

E-mail: lduliuli@126.com

1.3 主要设备和仪器

BB-1600IM型密炼机,日本神钢株式会社产品;BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D500×500×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;EGA/PY-3030D型微型炉裂解器,日本Frontier公司产品;1300-TSQ8000EVO型气相色谱-质谱仪,美国赛默飞世尔科技公司产品;SCG-4型智能恒温槽,宁波新芝生物公司产品。

1.4 测试条件

(1)热裂解。选用单纯瞬间裂解分析(Single-Shot Analysis)模式,裂解温度为550℃,采用全扫描模式对NR/BIIR和NR/SBR硫化胶进行扫描,以确定特征裂解产物及保留时间。

(2)气相色谱。采用TG-5MS型毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。进样口温度为260℃;升温程序:初始温度为50℃,恒温2 min,以10℃·min⁻¹的速率升温至140℃,再以50℃·min⁻¹的速率升温至280℃,恒温10 min。氦气(He)流速为1 mL·min⁻¹,分流比为30:1。

(3)质谱。采用电子轰击(EI)离子源,质荷比(*m/z*)扫描范围 39~550,离子源温度 300℃,传输线温度 280℃。

1.5 样品前处理

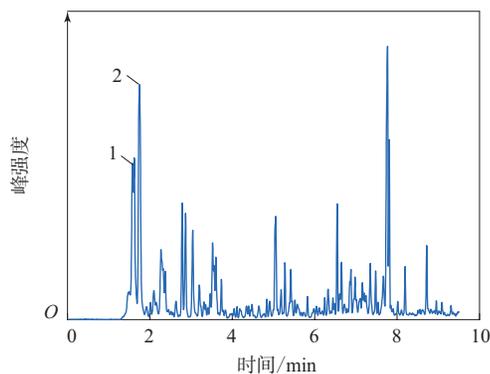
将硫化胶剪成细丝状,用滤纸包好置于索氏抽提器中,先用丙酮抽提8 h,取出待表面溶剂挥发后于100℃烘箱中干燥1 h,再用氯仿抽提8 h,在100℃下干燥后用于检测。

2 结果与讨论

2.1 特征裂解产物及定性离子的确定

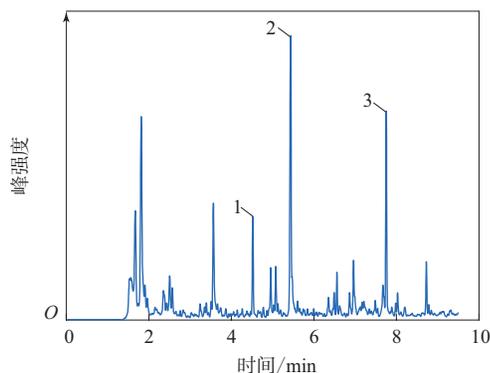
硫化胶热裂解总离子流图如图1和2所示。NR和异戊橡胶(IR)的主要裂解产物为异戊二烯和柠檬烯(Dp,异戊二烯的二聚体),SBR的主要裂解产物为丁二烯、4-乙烯基-环己烯(VCH,丁二烯的二聚体)和苯乙烯(St),BR的主要裂解产物为丁二烯和4-乙烯基-环己烯,BIIR的主要裂解产物为异丁烯(IB)。

因丁二烯、异丁烯、异戊二烯三者结构相似,保留时间接近(分别为1.67,1.57和1.75 min),难以完全分离,存在共同的碎片离子,定量计算时会



1—异丁烯;2—异戊二烯。

图1 NR/BIIR硫化胶的总离子流图



1—4-乙烯基-环己烯;2—苯乙烯;3—柠檬烯。

图2 NR/SBR硫化胶的总离子流图

相互干扰。而从图1和2可以看出,4-乙烯基-环己烯和柠檬烯则不存在上述问题。因此,NR和IR的特征裂解产物选择柠檬烯,BR的特征裂解产物选择4-乙烯基-环己烯。虽然丁二烯和异丁烯的保留时间仅相差约0.1 min,几乎同时出峰,但BIIR与BR并用的情况非常少见,故BIIR的特征裂解产物选择异丁烯。SBR的特征裂解产物选择苯乙烯。4种特征裂解产物的定性离子见表1。

2.2 定量分析

将表1中4种特征裂解产物的3个定性离子均作为定量离子,选择离子扫描法(SIM)依次检测NR/SBR,SBR/BR,NR/BIIR和NR/BR标准胶,选

表1 4种特征裂解产物的定性离子

橡胶	特征裂解产物	保留时间/min	定性离子质荷比
NR/IR	Dp	7.75	67,68,93
SBR	St	5.44	78,103,104
BR	VCH	4.52	54,79,80
BIIR	IB	1.57	39,41,56

择峰面积进行定量分析,检测结果如表2—5所示。分别以 $Dp/(St+Dp)$, $St/(St+VCH)$, $IB/(IB+Dp)$ 和 $Dp/(VCH+Dp)$ 峰面积之比平均值为横坐标,以NR, SBR, BIIR和NR质量占比(以下简称占比)为纵坐标,做出NR/SBR, SBR/BR, NR/BIIR和NR/BR二元并用体系并用比测定的标准工作曲线,并推导出拟合方程,相关因数(R^2)均大于0.99,如图3—6所示。

将轮胎中解剖出的未知硫化胶的 $Dp/(St+Dp)$, $St/(St+VCH)$, $IB/(IB+Dp)$ 或 $Dp/(VCH+Dp)$ 峰面积之比平均值代入相应的拟合方程,即可计算出二元并用体系橡胶并用比。因为SBR和BR都会裂解出VCH,所以当未知硫化胶中检出Dp, St和VCH时,根据特征裂解产物可以判定该硫化胶中含有NR(或IR或二者并用)和SBR,但无法判断该硫化胶中是否含有BR。

假设根据NR/SBR拟合方程计算的NR占比为 a ,根据SBR/BR拟合方程计算的SBR占比为 b ,则根据以下方程可计算NR/SBR/BR的并用比,以此来判断是否含有BR及NR/SBR/BR的并用比。

$$R_{NR} = 100ab / (10\ 000 - 100a + ab)$$

$$R_{SBR} = 100b(100 - a) / (10\ 000 - 100a + ab)$$

$$R_{BR} = 100(100 - a)(100 - b) / (10\ 000 - 100a + ab)$$

式中, R_{NR} , R_{SBR} 和 R_{BR} 分别为NR/SBR/BR并用胶中NR, SBR和BR的占比。

2.3 重复性

以并用比为90/10的NR/BR标准胶为样品,重复测试10次,测试结果如表6所示。由表6可见, NR占比平均值为89.99%,标准偏差为0.49,相对标准偏差为0.01%,方法重复性良好。在配方剖析工作中每个样品做2次平行测定,取平均值作为测

表2 NR/SBR标准胶峰面积

NR/SBR并用比	Dp峰面积	St峰面积	Dp/(St+Dp)峰面积之比	Dp/(St+Dp)峰面积之比平均值	NR占比/%
0/100	15 520	824 549	0.018 5	0.015 3	0
	16 256	1 326 597	0.012 1		
20/80	432 505	846 804	0.338 1	0.341 2	20
	445 169	847 873	0.344 3		
40/60	1 386 738	891 331	0.608 7	0.606 5	40
	642 898	421 072	0.604 2		
60/40	1 718 782	490 012	0.778 2	0.778 1	60
	1 682 340	480 117	0.778 0		
80/20	2 643 174	295 192	0.899 5	0.894 4	80
	2 283 928	284 575	0.889 2		
100/0	2 301 722	0	1.000 0	1.000 0	100
	3 449 002	0	1.000 0		

表3 SBR/BR标准胶峰面积

SBR/BR并用比	St峰面积	VCH峰面积	St/(St+VCH)峰面积之比	St/(St+VCH)峰面积之比平均值	SBR占比/%
0/100	94 932	776 727	0.108 9	0.118 3	0
	78 445	536 031	0.127 7		
20/80	167 452	344 992	0.326 8	0.333 2	20
	276 989	538 370	0.339 7		
40/60	391 968	442 231	0.469 9	0.489 1	40
	446 687	432 070	0.508 3		
60/40	619 521	397 309	0.609 3	0.584 4	60
	372 933	293 587	0.559 5		
80/20	694 947	304 627	0.695 2	0.697 5	80
	1 257 028	539 132	0.699 8		
100/0	659 734	183 464	0.782 4	0.781 2	100
	663 414	187 173	0.779 9		

表4 NR/BIIR标准胶峰面积

NR/BIIR并用比	IB峰面积	Dp峰面积	IB/(IB+Dp)峰面积之比	IB/(IB+Dp)峰面积之比平均值	BIIR占比/%
50/50	1 254 272 716	582 268 676	0.683 0	0.676 5	50
	1 394 633 561	686 949 593	0.670 0		
40/60	1 436 341 419	623 939 646	0.697 2	0.702 8	60
	1 316 018 440	541 522 582	0.708 5		
30/70	1 178 411 345	383 423 448	0.754 5	0.751 2	70
	1 349 776 897	454 874 665	0.747 9		
20/80	1 207 829 650	274 139 926	0.815 0	0.818 5	80
	1 361 091 983	294 690 795	0.822 0		
10/90	1 365 965 303	182 439 548	0.882 2	0.881 4	90
	1 433 397 595	194 383 744	0.880 6		
0/100	1 388 236 191	9 459 237	0.993 2	0.992 8	100
	1 299 614 260	10 073 112	0.992 3		

表5 NR/BR标准胶峰面积

NR/BR并用比	VCH峰面积	Dp峰面积	Dp/(VCH+Dp)峰面积之比	Dp/(VCH+Dp)峰面积之比平均值	NR占比/%
10/90	1 064 469 949	832 123 058	0.438 7	0.430 2	10
	961 710 229	701 191 364	0.421 7		
20/80	1 094 866 655	1 401 646 688	0.561 4	0.567 0	20
	998 224 418	1 337 607 556	0.572 6		
40/60	849 953 981	2 105 013 940	0.712 4	0.711 6	40
	951 096 540	2 338 747 761	0.710 9		
60/40	801 316 176	3 096 107 076	0.794 4	0.801 9	60
	643 550 225	2 734 318 894	0.809 5		
80/20	412 216 694	3 339 727 233	0.890 1	0.894 5	80
	304 682 023	2 707 019 375	0.898 8		
100/0	52 493 299	3 271 547 868	0.984 2	0.982 4	100
	51 317 123	2 603 970 458	0.980 7		

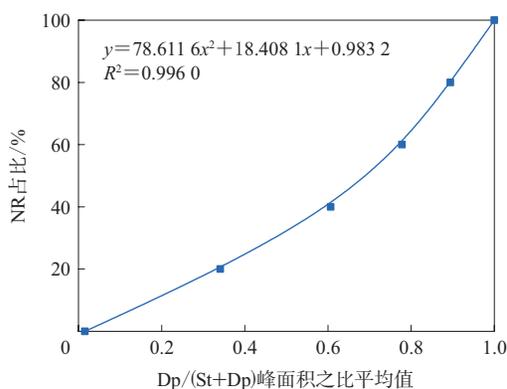


图3 NR/SBR并用体系并用比测定的标准工作曲线试结果。以编号1和2样品为例,两次测定结果的平均值为89.35%,NR占比理论值为90%,误差为0.65%,准确性良好。但需要说明的是,这里提到的准确性是基于样品与标准胶所用的生胶相同的情况。

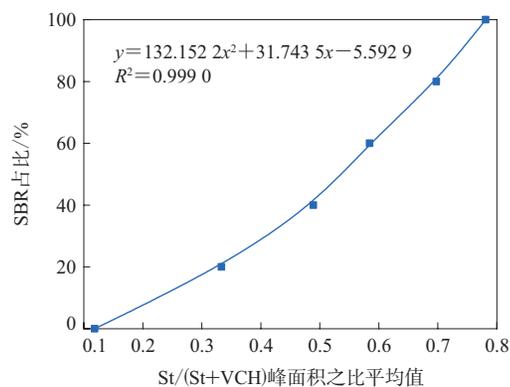


图4 SBR/BR并用体系并用比测定的标准工作曲线解产物及定量计算结果进行橡胶种类及并用比的检测,橡胶种类定性分析结果准确,且重复性良好。但本工作仍存在一些不足之处,例如与乳聚SBR不同,溶聚SBR可通过分子设计生产出不同结合苯乙烯含量的产品,而橡胶的微观结构不同,其特征裂解产物的数量也会不同,这会直接影响定量分析的结果。

3 结论

采用Py-GC/MS法可以根据硫化胶的特征裂

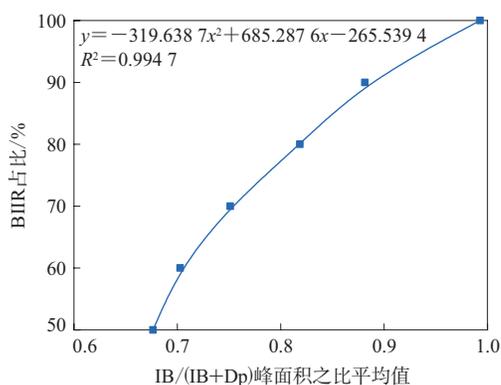


图5 NR/BIIR并用体系并用比测定的标准工作曲线

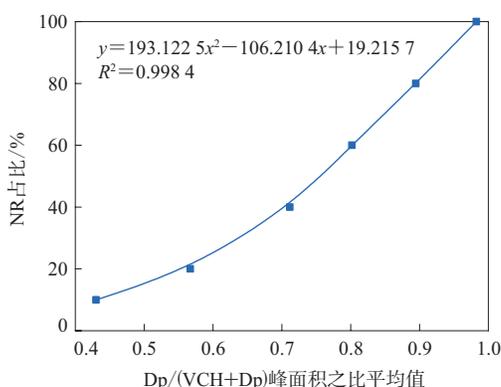


图6 NR/BR并用体系并用比测定的标准工作曲线

本工作建立标准工作曲线选用的是通用型SBR(结合苯乙烯含量为23.5%)和BR(BR9000)。将本标准工作曲线用于分析未知硫化胶,相当于假设未知硫化胶使用的均为通用型SBR和BR,故定量计算仅可视为半定量分析。后续进一步完善检测方法,先分析未知硫化胶的微观结构,然后建立相对应的标准工作曲线,以期获得更为

表6 并用比为90/10的NR/BR标准胶重复性测试结果

编号	VCH峰面积	Dp峰面积	Dp/(VCH+Dp) 峰面积之比	NR占比/%
1	118 083 671	1 829 715 898	0.939 4	89.85
2	114 202 720	1 655 288 397	0.935 5	88.85
3	98 472 504	1 533 777 525	0.939 7	89.93
4	106 835 590	1 650 325 764	0.939 2	89.81
5	100 116 002	1 652 019 976	0.942 9	90.75
6	108 723 437	1 689 244 385	0.939 5	89.89
7	99 967 234	1 584 932 247	0.940 7	90.18
8	106 424 458	1 689 021 850	0.940 7	90.20
9	92 487 979	1 473 818 946	0.941 0	90.26
10	104 721 078	1 660 638 093	0.940 7	90.19

准确的定量分析结果。

参考文献:

- [1] 岩利,张桂梅,姜士宽,等. 5个橡胶树品系天然橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业,2021,68(4):276-279.
- [2] 曹翠玲,丁文丽,刘爱芹. 红外光谱法定量分析天然橡胶/丁苯橡胶并用胶[J]. 橡胶科技,2016,14(12):43-45.
- [3] 陈波宇,顾瑛,陈生,等. 热重分析法测定橡胶并用比[J]. 轮胎工业,2021,41(6):395-398.
- [4] 金一,苍飞飞. 轮胎橡胶多组分分析方法的研究[J]. 化学研究与应用,2021,33(4):607-614.
- [5] 李性安,张成功. 裂解气相色谱-质谱法分析鉴别轮胎胎面胶[J]. 中国司法鉴定,2014(3):27-32.
- [6] 吕荫妮. 轮胎橡胶逐级裂解-气相色谱/质谱分析[J]. 福建分析测试,2021,30(2):6-12.
- [7] 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/ISO 4650:2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017:1-6.
- [8] 陈焕文,魏开华,丁健桦. 分析化学手册9A:有机质谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社,2016:2-6.

收稿日期:2022-01-22

Qualitative and Quantitative Analysis on Rubber Type of Vulcanizate

LIU Li, WANG Jun, HUANG Yigang, GUO Lili, LI Chenchen, LIU Shufeng

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) method was used to study four kinds of rubber commonly used in radial tire, natural rubber (NR), styrene butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR), brominated butyl rubber (BIIR) and their blends NR/SBR, SBR/BR, NR/BR and NR/BIIR. The characteristic pyrolysis products of four kinds of rubber were determined, and the Py-GC/MS method for qualitative and quantitative analysis of blended rubber in unknown vulcanizate was established. The results showed that the method was very accurate in the qualitative analysis of unknown vulcanizate and could be used for semi-quantitative analysis with good repeatability and a relative standard deviation of 0.01%.

Key words: Py-GC/MS; vulcanizate; rubber type; blending ratio