气相色谱/质谱联用鉴别乳聚和溶聚丁苯橡胶

董彩玉
（北京橡胶工业研究设计院，北京 100143）

摘要：通过气相色谱/质谱联用法测定丁苯橡胶（SBR）提取液中的松香酸类物质，以鉴定溶聚丁苯橡胶（SSBR）和以松香酸皂或混合酸皂为乳化剂的乳聚丁苯橡胶（ESBR）。结果表明：对生胶而言，无论ESBR使用何种乳化剂，均可以通过松香酸类物质和/或脂肪酸类物质完全区分ESBR和SSBR；混炼胶、硫化胶和橡胶制品在确定含有SBR的基础上，通过检出松香酸类物质的存在即可确认ESBR。

关键词：气相色谱/质谱联用；溶聚丁苯橡胶；乳聚丁苯橡胶；松香酸类物质
中图分类号：TQ333.1；TQ330.7 **文献标志码**：B **文章编号**：1000-890X(2015)12-0760-04

丁苯橡胶（SBR）是最大的通用合成橡胶品种，也是最早实现工业化生产的橡胶之一。按其合成方法通常分为乳聚丁苯橡胶（ESBR）和溶聚丁苯橡胶（SSBR）。由于其性能优良，且可与天然橡胶（NR）及多种合成橡胶并用，因此广泛用于轮胎、胶带、胶管、电线电缆、医疗器具及各种橡胶制品的生产[1]。

随着欧盟标签法规的发布，对高性能轮胎的“魔法三角”[2-4]——低滚动阻力、高耐磨性能和高抗湿滑性的要求日益严格。研制三者平衡的胎面胶，使轮胎达到低耗、安全和长寿命的“绿色轮胎”，是各国研究工作者致力达到的目标[5]。传统胎面配方体系中使用的ESBR抗湿滑性好，但滚动阻力大；而SSBR有耐磨、耐寒、生热低、回弹性好等优点[6]，兼具了抗湿滑性好、滚动阻力低的综合性能。随着应用白炭黑填充SSBR制备“绿色轮胎”技术的发展[7]，SSBR日益成为半钢子午线轮胎橡胶配方设计者的新宠[8]。特别是近20年来，SSBR合成技术不断提高，采用先进技术开发出了一系列抗湿滑性、滚动阻力、耐磨性等综合平衡性能优良的SSBR新牌号，从而使SSBR的发展速度快于ESBR。但由于ESBR生产成本低、加工性能优异、加工技术成熟，今后较长时期内仍将在SBR中占主体地位[9]。

本工作研究气相色谱/质谱联用（GC/MS）测定松香酸类物质，以鉴别含SBR的生胶、混炼胶、硫化胶以及橡胶制品中的SSBR和以松香酸皂或混合酸皂为乳化剂的ESBR。

作者简介：董彩玉（1982—），女，河北唐山人，北京橡胶工业研究设计院工程师，硕士，从事橡胶及原材料相关检测分析工作。

1 实验

1.1 试剂和材料

丙酮，纯度＞99.5%，Acros试剂公司产品。

国内外不同厂家生产的ESBR和SSBR，其中ESBR共6个样品（含充油系列3个），SSBR共4个样品。

1.2 仪器设备

Agilent 7890A/5975C型气质联用仪，配备自动进样器，美国安捷伦科技有限公司产品；AL-104型电子天平，梅特勒-托利多仪器有限公司产品；KQ2200E型超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司产品。

1.3 样品制备

将试样剪成粒径小于2 mm的颗粒。准确称取一定量的颗粒样品，放入具塞磨口试管中，加入适量的丙酮并密封，置于超声波水浴中，在优化的超声萃取条件下充分提取，取出试管冷却至室温并混合均匀，此提取液可直接或稀释后用于测试。准确移取1 mL上述待测液装入样品瓶，以备GC/MS分析。

1.4 测试方法

气相色谱条件：色谱柱 FRONTIER超合金毛细管柱UA5-30M-0.25F（固定相为质量分数

0.05的甲基硅），尺寸为30 m×0.25 mm×0.25 μm；载气　高纯氦气（纯度不小于99.999%），流速为1.0 mL·min^{-1}；进样口汽化温度　280 ℃；进样方式　分流进样；进样量　1.0 μL；溶剂延迟时间　5.5 min；GC/MS接口温度　280 ℃；升温程序　50 ℃开始即以10 ℃·min^{-1}速率升温至280 ℃，保持20 min。

质谱条件：离子源　电子轰击（EI）；电子能量　70 eV；离子源温度　230 ℃；四极杆温度　150 ℃；离子扫描方式　全扫描（Full Scan），扫描范围　35～400 amu。

在选定的色谱条件下，样品中的挥发性组分经气相色谱分离，并通过质谱检测，得到样品总离子流色谱图（TIC）及各组分质谱图，至少重复测定2次。

将TIC图中各峰代表的化学信息利用EI离子源标准谱库（NIST 08）检索，根据各组分质谱图中主要特征离子碎片的质荷比，结合气相色谱相对保留时间，与已知标准质谱图数据对比，通过匹配指数和质谱数据鉴定各主要化学成分，并参考有关文献数据和相关专业背景进一步确认。

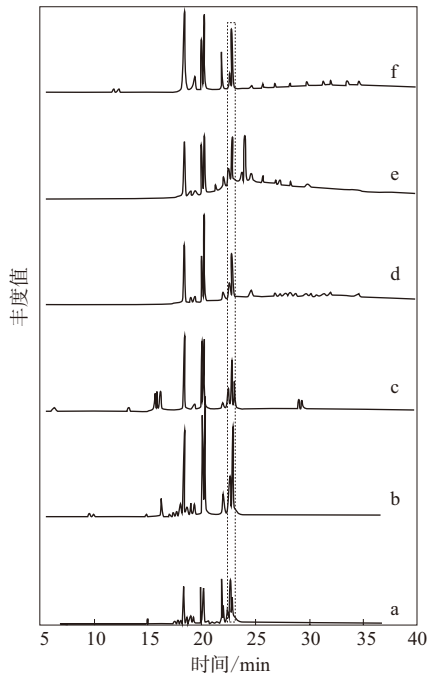
2　结果与讨论

2.1　ESBR的鉴定

将收集的6个ESBR样品分别进行测试，所得GC/MS对比谱见图1。其中a，b和c为常用的非污染型ESBR，d，e和f为常用充油型ESBR。

从图1可以看出，非污染型ESBR的基线较为平坦，充油型ESBR则不是这样，这反映出了填充油的存在。6个样品在保留时间18～24 min内均有3组共同的色谱峰。经过定性分析，鉴定前2组色谱峰来自于脂肪酸，包含十六酸、十八酸和油酸等。虚线框内标出的第3组色谱峰来自于松香酸类物质，具体的定性结果见表1。

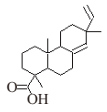
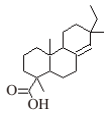
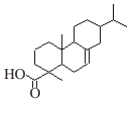
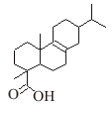
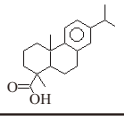
表1中的物质结构相似，6个样品无论充油型还是非充油型ESBR均以脱氢松香酸为基峰，其次是二氢松香酸，其他组分在大部分样品中均存在但是含量较小。在实际的橡胶制成品分析工作中以检测到脱氢松香酸为主，其次是二氢松香酸，松香酸和四氢松香酸以及其他相似物质偶有发现但不常见，这与原材料的成分相关。ESBR的乳化剂有3种类型：松香酸皂、脂肪酸皂及两者的混合酸皂[10]。在本试验中，脂肪酸皂显示为脂肪酸，松香酸皂显示为松香酸类物质。因为脂肪酸（如硬脂酸）在橡胶配方中广泛用作活性剂，因此在混炼胶和硫化胶中较难区分具体来源。松香酸类物质是



样品编号：a—1500；b和c—1502；d和e—1712；f—1723。

图1　不同厂家ESBR样品的GC/MS谱

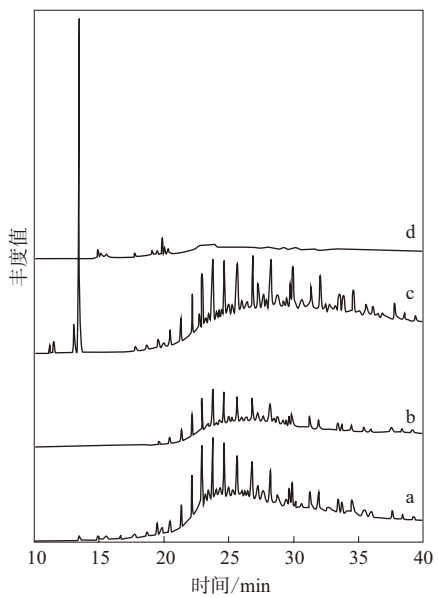
表1　ESBR第3组色谱峰松香酸类物质的鉴定

序号	保留时间/min	结构式	分子式	CAS号	名称	特征离子
1	21.836		$C_{20}H_{30}O_2$	127-27-5	长叶松酸	302，287，121
2	22.067		$C_{20}H_{32}O_2$	4807-69-6	二氢山达海松酸	304，289，275
3	22.414		$C_{20}H_{32}O_2$	59086-78-1	13，14-二氢松香酸	304，261，107
4	22.696		$C_{20}H_{32}O_2$	17611-16-4	13α-δ(8)-二氢松香酸	304，289，243
5	22.971		$C_{20}H_{28}O_2$	1740-19-8	脱氢松香酸	300，285，239

增加胶料粘性的增塑剂，因为其能促进胶料老化，并有延迟硫化的作用，在橡胶制品中不宜多用，尤其轮胎配方中除钢丝粘合胶外，更未见单独使用松香。而常用的ESBR多以松香酸皂和混合酸皂为乳化剂，因此可以认为松香酸类物质大量存在时提示ESBR的存在。

2.2 SSBR的鉴定

将4个SSBR样品分别进行测试，所得GC/MS对比谱如图2所示。从图2可以看出，不同厂家生产的SSBR谱图差异较大，这可以体现出不同产品的互换性相对于ESBR较差。a，b和c有共同的组分，d的谱图组分相对较少。经过定性分析，鉴定a，b和c的共同组分是一系列直链烷烃，可能来源于催化剂，c的差异组分来自于酚类防老剂。d谱图中，除可以确认小分子的芳香烃和环烷烃外，没有其他发现。这显然提示样品d的生产工艺不同于其他3个样品。



样品编号：a—2535；b—5025；c—6270；d—NS616。

图2 不同厂家SSBR样品的GC/MS谱

2.3 实际配方分析

已知硫化胶配方：NR 50，SBR1712 50，炭黑N330 25，炭黑N660 25，氧化锌 4，硬脂酸 2，芳烃油 5，防老剂4010NA 2，硫黄 1，促进剂CZ 1。

已知配方硫化胶样品的GC/MS谱见图3。图3中标注保留时间的4个峰即为松香酸类物质，分别为二氢山达海松酸（22.343 min）、2种二氢松香酸（22.401和22.548 min）和脱氢松香酸（基峰，22.753 min）。这些物质来自于50份ESBR1712原材料，这与上述生胶原材料的GC/MS结果一致。

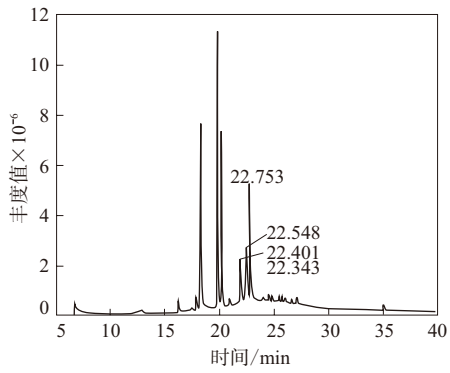


图3 已知配方硫化胶样品的GC/MS谱

3 结论

（1）绝大多数ESBR以松香酸皂或混合酸皂为乳化剂，松香酸类物质可以作为区分SSBR和ESBR的依据，此方法适用于生胶、混炼胶、硫化胶和橡胶制品的胶种分析。

（2）对生胶而言，无论ESBR使用何种乳化剂，均可以通过松香酸类物质和/或脂肪酸类物质完全区分ESBR和SSBR。

（3）混炼胶、硫化胶和橡胶制品在确定含有SBR的基础上，通过松香酸类物质的存在即可确认ESBR。需要指出的是，如果ESBR仅以脂肪酸皂为乳化剂（这种情况一般较少出现），在已知配合的橡胶样品中与SSBR的区分不明显，需采用其他方法确认。

参考文献：

[1] 盛哲，沙薇，叶知春. 国内丁苯橡胶及丁二烯市场现状及发展趋势[J]. 化工科技，2014，22(1)：83-86.

[2] Liu X，Zhao S H. Measurement of the Condensation Temperature of Nanosilica Powder Organically Modified by a Silane Coupling Agent and Its Effect Evaluation[J]. Journal of Applied Polymer Science，2008，108(5)：3038-3045.

[3] Wang M J，Sharon X L，Khaled M. Carbon-Silica-Dual-Phase Filler，a New-generation Reinforcing Agent for Rubber. Part VI. Time-Temperature Superposition of Dynamic Properties of Carbon-Silica-Dual-Phase-Filler-Filled Vulcanizates[J]. Journal of Polymer Science. Part B：Polymer Physics，2000，38(9)：1240-1249.

[4] Le Gal A，Guy L，Orange G，et al. Modelling of Sliding Friction for

Carbon Black and Silica Filled Elastomers on Road Tracks[J]. Wear, 2008,264(7-8):606-615.
[5] Liu X, Zhao S H. Study on Structure and Properties of SSBR/SiO_2 Coagulated Rubber and SSBR Filled with Nanosilica Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2008,109(6):3900-3907.
[6] 夏斌,万晓军,李长途,等. 溶聚丁苯胶发展概况[J]. 弹性体,2011,21(5):79-84.
[7] 马建华,吴友平. 炭黑与白炭黑补强溶聚丁苯橡胶和乳聚丁苯橡胶胎面胶性能的对比研究[J]. 橡胶工业,2012,59(2):84-90.
[8] 郑昆,顾培霜,陈松,等. 溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面体系中的应用[J]. 世界橡胶工业,2014,41(4):6-9.
[9] 李迎,于晓霞. 国内外丁苯橡胶市场及技术发展[J]. 当代石油石化,2008,16(2):35-40.
[10] 谢遂志,刘登祥,周鸣銮. 橡胶工业手册(修订版)第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京:化学工业出版社,1989.

IRC2014(北京)国际橡胶会议论文

橡胶业欲抢“一带一路”先机

中图分类号:TQ330　　文献标志码:D

第二届“四海聚胶”——丝绸之路合作对话会于2015年10月14日在青岛举行。对话嘉宾认为,橡胶产业在“一带一路”沿线国家和地区具有互补性,完全可以率先发力,共同进行人才培养、技术开发、物流商贸等双赢合作,共享市场机会。

中国橡胶工业协会名誉会长范仁德表示,根据调查,“一带一路”沿线不管是陆上还是海上,橡胶产业都有非常大的互补性。比如东南亚是天然橡胶的主产区,但橡胶加工产业的规模还比较小;中亚地区有一定的市场,但橡胶工业发展比较滞后。相对而言,中国的轮胎、橡胶管带、橡胶制品、汽车配件等产量都居世界首位,而且从原材料到生产设备、测试设备都有很高的水平。以中国为桥梁和纽带,将“一带一路”沿线的橡胶原料供应、加工生产、市场消费等穿成线、连成片,必将显著惠及区域经济和产业发展。

天然橡胶生产国组织秘书长茜拉·托马斯认为,天然橡胶生产国组织的大部分成员国都是“一带一路”沿线国家,“一带一路”战略对各方都是一个巨大甚至空前的机会,不仅可以开启一个统一的庞大市场,还会推动更多的技术开发、合作、转移和发展。区域内很多天然橡胶生产国,其橡胶收购价只是售价的60%,很大一块利润被中间商拿去了。如果产需双方直接对接起来,把收购价占售价的比例提高到80%,那么橡胶生产商或胶农的经营状况就会大有改善,对橡胶消费国也是有利的。

泰国前副总理披尼·扎禄颂巴认为,东南亚与中国在地理上毗邻,在产业结构上互补,而且已经拥有很好的投资、经贸合作基础,进一步深化产业交融合作潜力巨大。他欢迎中国企业投资泰国橡胶产业。

斯里兰卡民主社会主义共和国驻华大使馆商务参赞汝婉缇介绍,橡胶行业是中国和斯里兰卡合作最早的领域之一,“一带一路”战略对该行业的推动作用已经显现,希望可以带来更多的投资和项目对接,尤其是在技术研发创新领域。

比利时王国驻华大使馆荣誉大使帕特里克·奈斯介绍,比利时人均汽车产量和出口量居世界第一。汽车和橡胶行业有紧密的联系,“一带一路”倡议可以极大地惠及区域内的橡胶产业。

近期中国橡胶产业与“一带一路”国家,尤其是东南亚国家的交流合作不断升温。青岛科技大学、橡胶谷集团与泰国宋卡王子大学日前签约共建中泰橡胶学院,共同培育橡胶专业人才,进行技术创新。正新厦门集团已经在泰国、越南设厂,以后还会陆续在印尼、印度分别设厂。

(摘自《中国化工报》,2015-10-16)

一种矿用电缆阻燃防腐橡胶护套

中图分类号:TQ336.$4^{+}2$;TQ333.92　　文献标志码:D

由青岛旺裕橡胶制品有限公司申请的专利(公开号　CN 104592736A,公开日期　2014-05-06)“一种矿用电缆阻燃防腐橡胶护套”,涉及的橡胶护套配方为:氯磺化聚乙烯　25,氯化聚乙烯　35,氯醚橡胶　40,滑石粉　65,三氧化二锑　10,氢氧化铝　25,增塑剂　16,稳定剂　10,防老剂NBC　2,防老剂MB　1,防老剂RD　1,共交联剂　3,硫黄　4。该橡胶护套耐热、耐油、耐天候老化、不易燃、耐化学腐蚀,能够延长电缆的使用寿命,节省大量导体材料和绝缘材料,使电缆轻便柔软,特别适用于矿用电缆的绝缘。

(本刊编辑部　赵　敏)