

硫化胶条中挥发性有机物的成分分析

苍飞飞^{1,2}, 袁琳³, 牛聘葳^{1,2}, 曲晶明⁴, 肖倩⁵, 桓宇⁵

[1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 北京橡胶院橡胶轮胎检测技术服务有限公司, 北京 100143; 3. 中国石油集团济柴动力有限公司成都压缩机分公司, 四川 成都 610100; 4. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089; 5. 北京瀚德(中国)汽车密封系统有限公司, 北京 100020]

摘要:采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪和液相色谱(LC)仪分析硫化胶条及其原材料中的挥发性有机物(VOC)的成分。结果表明:硫化胶条的VOC含有苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛、乙醛、丙烯醛、二硫化碳、2-甲基丁醛、N,N-二甲基乙酰胺、苯酚;在5种原材料中,发泡剂OB-25和炭黑分别含有苯和甲苯,EPDM和石蜡油均含有苯酚,5种原材料均含有甲醛、乙醛和丙烯醛;在原材料检测中未发现二甲苯、乙苯、二硫化碳和2-甲基丁醛,这4种化合物是胶料在混炼和硫化过程中发生化学反应而生成的。

关键词:硫化胶条;挥发性有机物;三元乙丙橡胶;气相色谱-质谱联用;液相色谱

中图分类号:O657.7⁺1/⁺2;O657.63

文章编号:1000-890X(2019)01-0062-07

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.01.0062

目前橡胶行业大力发展绿色助剂,因此全行业非常重视对有毒、有害物质的监测,对已知配方胶料开展检测工作意义重大,可以深入探讨硫化烟气中有毒、有害物质的来源。

普通意义上的挥发性有机化合物(VOC)是指所有挥发性有机物,环保意义上的VOC是指活泼的挥发性有机物,即会产生危害的挥发性有机物^[1]。VOC对人体健康危害较大,会导致的疾病有心脏病、哮喘等慢性疾病,气喘、皮肤等急性疾病,食欲不振、恶心等不适反应。总挥发性有机物(TVOC)包括烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他8类,TVOC会引起机体免疫功能失调,严重时损伤肝脏和造血系统^[2-5]。

本工作通过对已知配方硫化胶条中的VOC进行测试,为进一步研究橡胶制品中有毒、有害物质的来源提供依据。

1 实验

1.1 主要材料

硫化胶条,北京瀚德(中国)汽车密封系统有限公司提供;三元乙丙橡胶(EPDM),牌号6950C,

作者简介:苍飞飞(1977—),女,黑龙江齐齐哈尔人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,学士,主要从事橡胶原材料分析与测试。

E-mail:1610175418@qq.com

朗盛化学有限公司产品;炭黑SP5000,卡博特(中国)投资有限公司产品。

1.2 主要仪器

7890A-5975C型气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪,1200型液相色谱(LC)仪,7697A型顶空进样器,美国安捷伦科技有限公司产品;气体收集器,青岛崂山电子仪器总厂产品。

1.3 试样制备

硫化胶条是以EPDM为主体材料,加入炭黑SP5000、发泡剂OB-25、涂层物质、石蜡油、硫化剂、促进剂混炼均匀,并硫化后制成的。

将硫化胶条剪切为10 cm×10 cm×0.5 cm的样条,置于10 L气袋中;将气袋抽真空,充入5 L氮气;在70℃烘箱中加热2 h,取出,冷却至室温;用TENAX管收集样品,气体流速为200 mL·min⁻¹,收集2.4 L,测试苯系化合物;用DNPH管收集样品,气体流速为200 mL·min⁻¹,收集2.4 L,测试醛系化合物。

1.4 性能测试

1.4.1 GC-MS总离子流谱分析

(1)定性分析。将样品放入顶空进样器中,未知化合物经过顶空释放、气相色谱分离,得到总离子流谱(见图1)。通过NIST08数据库检索总离子流谱中的未知化合物,定性未知化合物成分。

(2)定量分析。将苯、甲苯、二甲苯、乙苯和

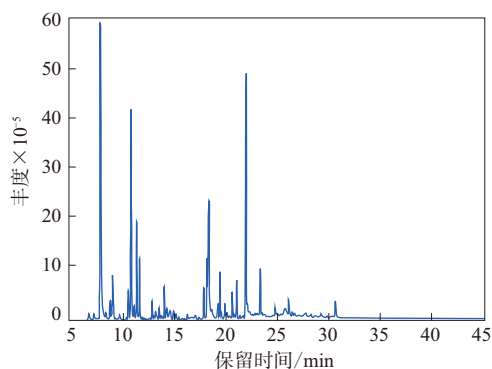


图1 硫化胶条的GC-MS总离子流谱

苯乙烯配制成 0.1×10^{-6} , 0.2×10^{-6} , 0.5×10^{-6} , 1.0×10^{-6} , 2.0×10^{-6} 五种质量分数的标准物质,通过GC-MS总离子流谱分析得到5种标准物质的峰面积,根据5种标准物质的浓度和峰面积作出5条标准曲线。根据样品GC-MS总离子流谱峰面积计算其挥发物的质量和浓度。

1.4.2 LC谱分析

将收集样品的DNPH管置于进样口,未知化合物随着流动相进入 C_{18} 色谱柱,得到LC谱(见图2)。由于甲醛、乙醛和丙烯醛3种化合物在LC谱中的响应值大,因此通过LC谱可以进行定性和定量分析,工作原理与GC-MS总离子流谱一致。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS总离子流谱分析结果

根据图1并通过NIST08数据库可以定性硫化胶条挥发物,根据挥发物峰面积可以计算硫化胶条挥发物的质量和浓度。硫化胶条的GC-MS总离子流谱分析结果见表1。

从表1可以看出,EPDM胶条在 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 下有29种化合物挥发出来。目前VOC关注的5种苯系挥发物为苯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯。本研究硫化胶条中,除苯乙烯以外,其他4种苯系挥发物均存在;此外,还有大量其他挥发物,且挥发量很大。值得关注的大量挥发物有1号峰化合物(二硫化碳)、6号峰化合物(2-甲基丁醛)、20号峰化合物(N,N-二甲基乙酰胺)、24号峰化合物(苯酚)。这4种挥发物在硫化胶条中有微克级的析出量。

2.2 LC谱分析结果

硫化胶条的LC谱分析结果见表2。

VOC关注的醛类化合物为甲醛、乙醛和丙烯醛。从表2可以看出,硫化胶条中存在这3种化合

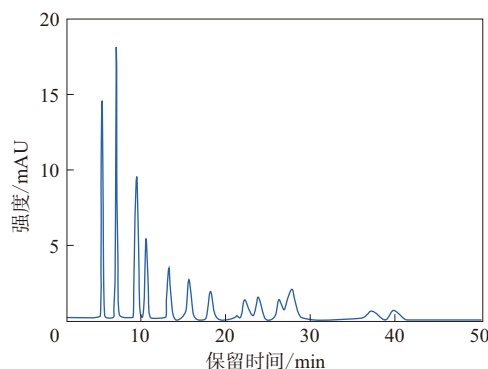


图2 硫化胶条的LC谱

表1 硫化胶条的GC-MS总离子流谱分析结果

峰号	保留时间/min	峰面积	物质	CAS号
1	8.019	411 715 776	二硫化碳	000075-15-0
2	8.965	12 088 060	正己烷	000110-54-3
3	9.099	17 268 397	丁醛	000123-72-8
4	9.254	32 509 045	硫脲	000062-56-6
5	10.763	27 397 320	正丁醇	000071-36-3
6	10.996	76 036 472	2-甲基丁醛	000096-17-3
7	11.043	136 415 490	苯	000071-43-2
8	11.315	9 198 839	噻吩	000110-02-1
9	11.552	48 741 816	正庚烷	000142-82-5
10	11.843	32 305 751	戊醛	000110-62-3
11	13.037	9 415 606	甲基异丁基甲酮	000108-10-1
12	13.364	5 221 394	反式-2-甲基-2-丁醛	000497-03-0
13	13.713	6 232 927	正戊醇	000071-41-0
14	14.216	19 355 736	甲苯	000108-88-3
15	15.124	7 931 852	正己醛	000066-25-1
16	15.246	6 754 644	N-(3-吡啶基甲基)环庚胺	015176-21-3
17	18.013	18 795 396	乙苯	000100-41-4
18	18.166	5 811 286	2-甲基-1-辛基	004588-18-5
19	18.308	38 628 730	对二甲苯	000106-42-3
20	18.525	177 325 892	N,N-二甲基乙酰胺	000127-19-5
21	20.024	11 667 618	乙叉降冰片烯	016219-75-3
22	20.748	20 882 433	蒎烯	000080-56-8
23	21.194	28 574 449	2-乙基己醛	000123-05-7
24	22.081	253 650 719	苯酚	000108-95-2
25	22.200	20 150 903	2,2,4-三甲基-庚烷	014720-74-2
26	23.445	22 308 574	2-乙基-1-己醇	000104-76-7
27	24.873	4 827 050	7-甲基-1-辛烯	013151-06-9
28	26.188	10 592 519	三环[4.1.0.0(2,7)]庚烷	000287-13-8
29	30.664	6 016 770	环己基异硫氰酸酯	001122-82-3

物,其中乙醛含量较高。由于LC谱只能通过已知化合物标定物质来定性未知化合物,没有质谱数据库的帮助,这给未知挥发物的研究带来困难,因此本工作仅检测这3种醛类化合物。

表2 硫化胶条的LC谱分析结果

物质	保留时间/ min	峰面积	质量/ μg	气体质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
甲醛	5.685	53.180	0.219	0.091
乙醛	7.303	482.642	3.353	1.397
丙烯醛	9.750	103.313	0.312	0.130

2.3 原材料检测

本工作尝试对5种原材料进行检测,以分析硫化胶条中挥发物的来源。

2.3.1 发泡剂OB-25

采用与硫化胶条相同的制样方法,发泡剂OB-25的GC-MS总离子流谱及其分析结果分别见图3和表3。

从图3和表3可以看出,发泡剂OB-25仅含有甲苯一种苯系化合物,其他4种苯系化合物都不存在,说明发泡剂OB-25不含甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯类化合物。在发泡剂OB-25的挥发物中除有甲苯外,还有大量的二氯甲烷。

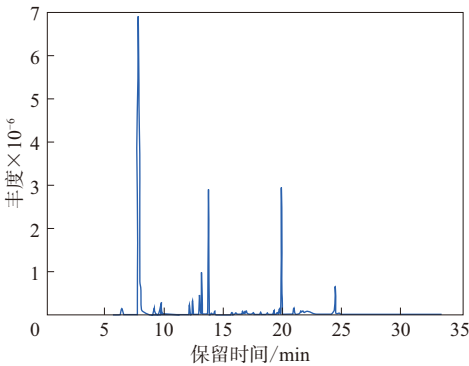


图3 发泡剂OB-25的GC-MS总离子流谱

表3 发泡剂OB-25的GC-MS总离子流谱分析结果

峰号	保留时间/ min	峰面积	物质	CAS号
1	7.809	271 143 822	二氯甲烷	000075-09-2
2	8.976	3 130 099	正己烷	000110-54-3
3	9.938	13 901 555	甲基环戊烷	000096-37-7
4	13.211	7 795 314	2,3,4-三甲基戊烷	000565-75-3
5	13.478	16 274 990	2,3,3-三甲基戊烷	000560-21-4
6	14.051	17 790 305	2,2,5-三甲基己烷	003522-94-9
7	14.227	33 960 220	甲苯	000108-88-3
8	20.936	6 755 959	2-甲基-1-辛烯-3-炔	017603-76-8
9	22.210	8 284 175	癸烷	000124-18-5

发泡剂OB-25的LC谱及其分析结果分别见图4和表4。

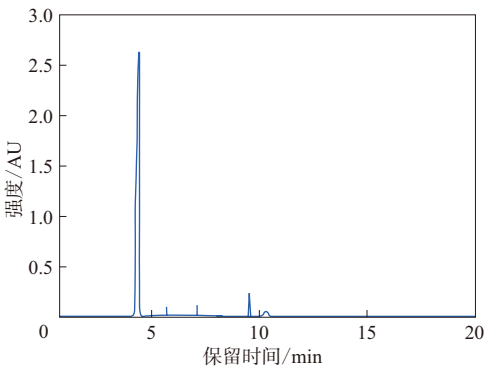


图4 发泡剂OB-25的LC谱

表4 发泡剂OB-25的LC谱分析结果

物质	保留时间/ min	峰面积	质量/ μg	气体质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
甲醛	5.717	11.190	0.003	0.001
乙醛	7.363	25.569	0.149	0.050
丙烯醛	9.844	1 272.302	5.560	1.853

从图4和表4可以看出,发泡剂OB-25中甲醛、乙醛和丙烯醛都挥发出来,浓度由大到小的顺序为丙烯醛、乙醛、甲醛。

2.3.2 涂层物质

采用与硫化胶条相同的制样方法,涂层物质的GC-MS总离子流谱及其分析结果分别见图5和表5。

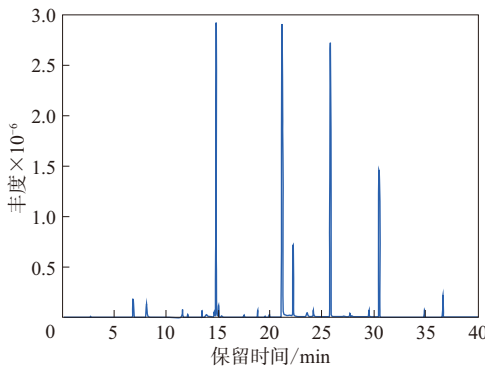


图5 涂层物质的GC-MS总离子流谱

表5 涂层物质的GC-MS总离子流谱分析结果

峰号	保留时间/ min	峰面积	物质	CAS号
1	6.892	19 470 078	异丙醇	000067-63-0
2	8.193	12 485 322	叔丁基二甲基硅烷醇	018173-64-3
3	11.554	6 014 994	庚烷	000142-82-5

从图5和表5可以看出,涂层物质中没有VOC关注的5种苯系化合物,但有少量微毒性的异丙醇。

涂层物质LC谱及其分析结果分别见图6和表6。

从图6和表6可以看出,涂层物质中3种醛类化合物都挥发出来,浓度由大到小的顺序为乙醛、甲醛、丙烯醛。

2.3.3 EPDM

采用与硫化胶条相同的制样方法,EPDM的GC-MS总离子流谱及其分析结果分别见图7和表7。

EPDM是乙烯、丙烯和少量的非共轭二烯烃的共聚物,其主链为化学稳定的饱和烃,只在侧链中含有不饱和双键。从图7和表7可以看出,EPDM挥发物均为直链烃类化合物,没有VOC关

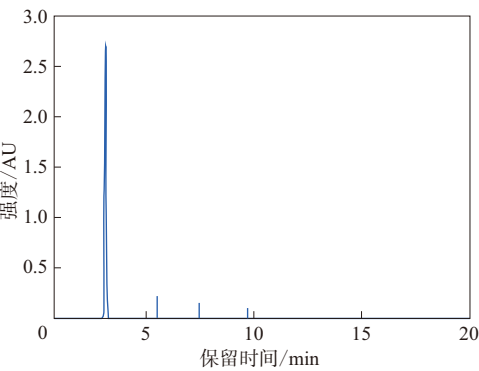


图6 涂层物质的LC谱

表6 涂层物质的LC谱分析结果

物质	保留时间/ min	峰面积	质量/ μg	气体质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
甲醛	5.708	103.068	0.475	0.158
乙醛	7.340	95.497	0.639	0.213
丙烯醛	9.812	56.046	0.100	0.033

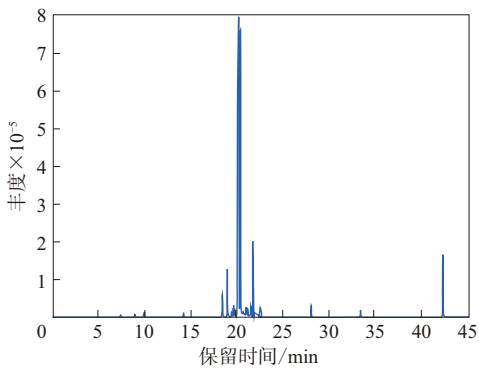


图7 EPDM的GC-MS总离子流谱

表7 EPDM的GC-MS总离子流谱分析结果

峰号	保留时间/ min	峰面积	物质	CAS号
1	18.423	26 768 938	N,N-二甲基乙酰胺	000127-19-5
2	18.939	34 550 011	乙叉降冰片烯	003048-64-4
3	19.406	7 770 563	2-氰基-5-降冰片烯	000095-11-4
4	21.986	41 716 970	苯酚	000108-95-2
5	22.487	6 366 692	3-乙基甲苯	000620-14-4

注的5种苯系化合物挥发,但有苯酚挥发,且其质量达到731.73 ng。

EPDM的LC谱及其分析结果分别见图8和表8。从图8和表8可以看出,EPDM中甲醛、乙醛、丙烯醛都挥发出来,浓度由大到小的顺序为甲醛、乙醛、丙烯醛。

2.3.4 石蜡油

采用与硫化胶条相同的制样方法,石蜡油的GC-MS总离子流谱及其分析结果分别见图9和表9。

石蜡油是一种矿物油,是从原油馏分中得到的无色无味混合物,主要元素为碳和氢。根据石蜡油的结构特点和GC-MS总离子流谱的分析结果,石蜡油中有大量的直链烃化合物以及N,N-二甲基乙酰胺和苯酚,其中苯酚质量达到567.61 ng。

石蜡油的LC谱及其分析结果分别见图10和表10。

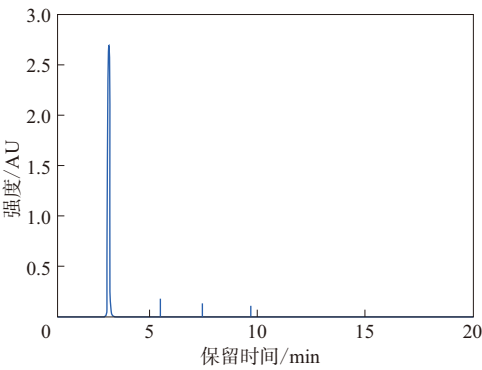


图8 EPDM的LC谱

表8 EPDM的LC谱分析结果

物质	保留时间/ min	峰面积	质量/ μg	气体质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
甲醛	5.692	79.929	0.356	0.119
乙醛	7.322	51.441	0.331	0.110
丙烯醛	9.778	55.893	0.099	0.033

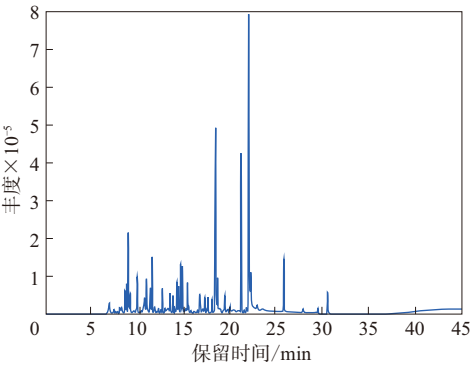


图9 石蜡油的GC-MS总离子流谱

表9 石蜡油的GC-MS总离子流谱分析结果

峰号	保留时间/min	峰面积	物质	CAS号
1	8.981	5 389 598	正己烷	000110-54-3
2	9.947	2 690 878	甲基环戊烷	000096-37-7
3	10.945	1 812 155	3-甲基己烷	000589-34-4
4	11.557	3 860 529	庚烷	000142-82-5
5	14.654	3 593 204	辛烷	000111-65-9
6	18.398	21 541 494	N,N-二甲基乙酰胺	000127-19-5
7	18.633	2 454 642	壬烷	000111-84-2
8	21.974	32 366 362	苯酚	000108-95-2

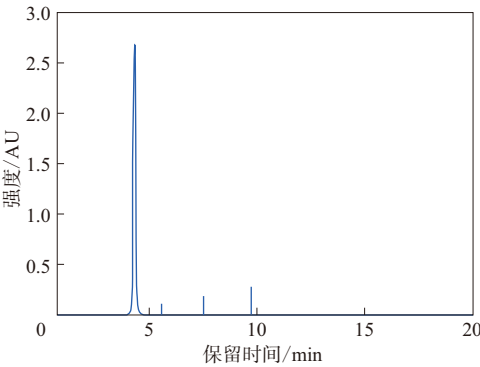


图10 石蜡油的LC谱

表10 石蜡油的LC谱分析结果

物质	保留时间/min	峰面积	质量/ μg	气体质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
甲醛	5.692	31.745	0.109	0.036
乙醛	7.316	135.440	0.919	0.306
丙烯醛	9.776	143.170	0.491	0.164

从图10和表10可以看出,石蜡油中有甲醛、乙醛、丙烯醛挥发,浓度由大到小的顺序为乙醛、丙烯醛、甲醛。

2.3.5 炭黑SP5000

采用与硫化胶条相同的制样方法,炭黑SP5000的GC-MS总离子流谱及其分析结果分别见图11和表11。

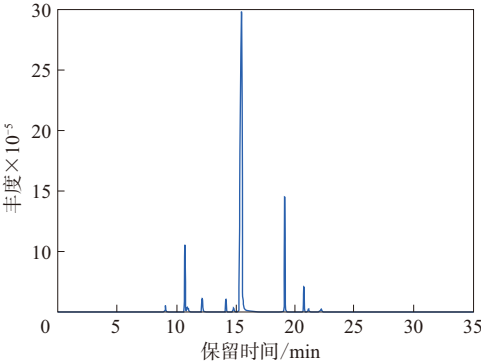


图11 炭黑SP5000的GC-MS总离子流谱

表11 炭黑SP5000的GC-MS总离子流谱分析结果

峰号	保留时间/min	峰面积	物质	CAS号
1	10.778	21 474 856	正丁醇	000071-36-3
2	12.236	6 643 930	乙二醇乙醚	000110-80-5
3	14.237	4 055 217	甲苯	000108-88-3
4	15.493	301 498 249	乙酸丁酯	000123-86-4
5	19.160	31 678 212	丙酸丁酯	000590-01-2

炭黑是一种无定形碳,是含碳物质(煤、天然气、重油、燃料油等)在空气不足的条件下经不完全燃烧或受热分解而得的产物。炭黑是石油裂解产物,因此其中含有甲苯。从图11和表11可以看出,炭黑SP5000挥发物除含有甲苯外,还含有大量乙酸丁酯,乙酸丁酯的质量高达5 291.24 ng。

炭黑SP5000的LC谱及其分析结果分别见图12和表12。

从图12和表12可以看出,炭黑中甲醛、乙醛、丙烯醛都有挥发出来,浓度由大到小的顺序为乙醛、丙烯醛、甲醛。

2.4 原材料与硫化胶挥发物的相关性

硫化胶条的GC-MS总离子流谱测试分为两个部分,第1部分是VOC关注的5种苯系化合物;第2部分是挥发物中含量比较高的化合物(如二硫化碳、2-甲基丁醛、N,N-二甲基乙酰胺、苯酚)。对5种原材料的测试发现,发泡剂OB-25和炭黑SP5000分别含有苯和甲苯,EPDM和石蜡油中含

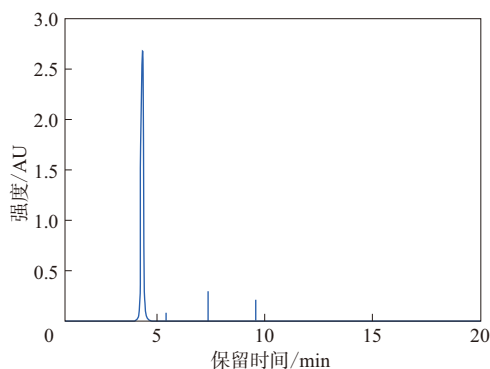


图12 炭黑SP5000的LC谱

表12 炭黑SP5000的LC谱分析结果

物质	保留时间/ min	峰面积	质量/ μg	气体质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
甲醛	5.687	55.381	0.230	0.077
乙醛	7.310	190.219	1.303	0.434
丙烯醛	9.758	144.027	0.495	0.165

有苯酚,说明二甲苯、乙苯、二硫化碳和2-甲基乙醛是胶料在混炼和硫化过程中发生化学反应生成的。硫化胶条的主要挥发物质量浓度见图13。

在硫化胶条中加入促进剂ZBEC(二苄基二硫代氨基甲酸锌),在硫化过程中C=S断键,会生成二氧化硫,这也是在硫化胶条挥发物中发现大量二硫化碳的原因。

LC谱分析表明,5种原材料中都含有甲醛、乙醛和丙烯醛。

3 结论

(1) 采用GC-MS仪和LC仪对已知硫化胶条的挥发物进行测试,分析得到的挥发物含有苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛、乙醛、丙烯醛、二硫化碳、2-甲基丁醛、N,N-二甲基乙酰胺和苯酚。

(2) 在5种原材料中,发泡剂OB-25和炭黑

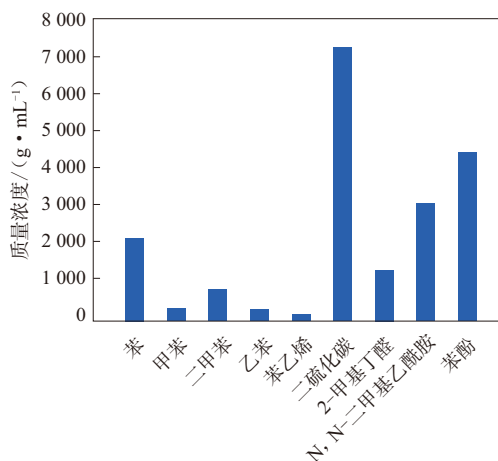


图13 硫化胶条的主要挥发物质量浓度

SP5000分别含有苯和甲苯,EPDM和石蜡油均含有苯酚,5种原材料都含有甲醛、乙醛和丙烯醛。

(3) 在原材料的挥发物检测中未发现二甲苯、乙苯、二硫化碳和2-甲基丁醛,而在硫化胶条的挥发物检测中发现了这4种物质。说明这4种物质是添加配合剂后的胶料在混炼和硫化过程中发生化学反应生成的。

(4) 在VOC中,目前除了受关注的5种苯系化合物和3种醛系化合物外,由于橡胶制备工艺的复杂性,也应关注二硫化碳等其他有毒有害物质。

参考文献:

- [1] 孙成武,陈林萍,曹维福. 采样袋法检测汽车内饰零部件VOC及结果分析[J]. 检测与维修,2014(6):16-18.
- [2] 王亮,黄江玲,刘丹丹. 汽车内饰零部件及其材料VOC含量分析的采样方法[J]. 汽车工艺与材料,2012(12):12-17.
- [3] HJ/T 400—2007,车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法[S].
- [4] GB/T 27630—2011,乘用车内空气质量评价指南[S].
- [5] 童玉贵,黄萍,方光伟,等. 胶鞋整鞋挥发性有机物释放量的快速无损检测[J]. 橡胶工业,2014,61(11):692-696.

收稿日期:2018-09-16

Component Analysis of Volatile Organic Compounds of Vulcanized Rubber Strip

CANG Feifei^{1,2}, YUAN Lin³, NIU Danwei^{1,2}, QU Jingming⁴, XIAO Qian⁵, HUAN Yu⁵

[1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Beijing Xiangyuan Rubber and Tyre Inspection Technology Service Co., Ltd, Beijing 100143, China; 3. CNPC Jichai Power Company Limited Chengdu Compressor Branch, Chengdu 610100, China; 4. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China; 5. Henniges (China) Sealing Systems Co., Ltd, Beijing 100020, China]

Abstract: The components of volatile organic compounds (VOC) in the vulcanized rubber strip and

its main raw materials were analyzed by GC-MS and LC. The results showed that, VOC of the vulcanized rubber strip and its main raw materials contained benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, formaldehyde, acetaldehyde, propylene aldehyde, carbon disulfide, 2-methylbutyraldehyde, N, N-dimethylacetamide and phenol. Among the five raw materials, foaming agent OB-25 and carbon black SP5000 contained benzene and toluene respectively, ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and paraffin oil both contained phenol, and the 5 raw materials all contained formaldehyde, acetaldehyde and propylene aldehyde. Xylene, ethylbenzene, carbon disulfide and 2-methylbutyraldehyde were not found in the raw material detection, indicating that these 4 compounds were produced by chemical reaction in the process of mixing and vulcanization.

Key words: vulcanized rubber strip; VOC; EPDM; GC-MS; LC

• 国内外动态 •

固铂轮胎与DieselSellerz合作生产Legion品牌轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2018年11月1日报道:

固铂轮胎橡胶公司与发现频道热门节目Diesel兄弟的明星团队DieselSellerz合作, 推出一个新的轮胎品牌——Legion轮胎, 如图1所示。



图1 Legion轮胎

在特种设备市场协会(SEMA)展上, 该团队推出了新Legion Diesel Power M/T轮胎——一款全地形轮胎, 适用于公路和越野混合使用的柴油载重汽车。

该轮胎具有可靠、长久的胎面耐磨性能, 胎面磨损均匀, 结实的加强胎肩提供了越野牵引性能、减震和抗刺扎性能。优化的胎面花纹可以降低噪声, 保证在铺装路面上安静地行驶, 同时能够提供泥土和砾石路面上良好的表现和耐久性能。

目前Legion Diesel Power M/T轮胎有11个规格产品已经上市, 轮辋直径为406.4~558.8 mm (16~22英寸)。其他规格轮胎将陆续添加, 重点是推出超级直径轮胎(见图2), 这种轮胎专用于高

性能柴油汽车。它具有宽阔的横向花纹沟槽, 在任何行驶路面上可以提供牵引性能和抓着性能; 石头喷射器可以确保其不惧任何道路碎石, 从而提高耐久性能。



图2 超级直径Legion轮胎

“我们的目标是为柴油载重汽车司机提供能够反映其生活方式的高品质产品,” DieselSellerz首席执行官兼Legion轮胎创始人Dave Sparks说,

“我们已经创造了适用于全美的具有优质设计特点和功能的轮胎, 使载重汽车司机能自信地在任何地形上行驶。”

Legion轮胎由DieselSellerz创建, DieselSellerz是由一群朋友组成的团队, 他们拥有并经营着自己的公司, 专门经营各种柴油产品。该团队在发现频道的节目(Diesel兄弟)上打造了高端柴油动力载重汽车栏目。该团队与固铂轮胎合作为其观众设计了一款专用轮胎, 以应对高功率柴油载重汽车的挑战。

DieselSellerz总部位于犹他州盐湖城。Legion品牌轮胎在阿肯色州德克萨斯卡纳生产。

(赵敏摘译 吴秀兰校)