

Py-GC/MS 对橡胶制品起泡问题的分析

董彩玉, 苍飞飞, 周乃东

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:采用裂解-气相色谱/质谱(Py-GC/MS)联用技术,分别测试橡胶制品起泡部位和正常部位胶料的高温裂解和低温裂解谱图,通过对生胶和配合剂的定性分析研究橡胶制品起泡的原因。结果表明:该橡胶制品的起泡与生胶无关,而起泡部位胶料含有大量苯并噻唑或次磺酰胺类促进剂的残留物或分解物,推断促进剂分散不均和聚集是引起胶料起泡的原因。

关键词:裂解;气相色谱/质谱;橡胶制品;起泡;丁基橡胶;苯并噻唑

橡胶工业中,橡胶制品或半成品常会发生各种各样的质量问题^[1-3],其中制品起泡是生产中常见的一种质量缺陷。当这些气泡直径仅有几毫米甚至更小时,对相应部位胶料进行检测并分析其原因对于大多数化学分析方法和分析仪器来说是十分困难的。

20 世纪 80 年代中期,国外曾报道用气相色谱/质谱(GC/MS)、薄层色谱/质谱(TCL/MS)和裂解-质谱(Py-MS)等两元联用仪,研究天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶中多种有机配合剂,以达到监控制品质量的目的。2010 年,西班牙 Jimenez Alfonso 等^[4]综述了裂解-气相色谱/质谱(Py-GC/MS)三元联用仪近几年在聚合物检测领域的应用进展,阐述了提到采用 MS 这一强有力工具对裂解后挥发性碎片的鉴别,其除在热塑性高聚物鉴别的经典应用外,已逐渐向热固性高聚物、生物高聚物等应用扩展,同时概述了在聚合物添加剂鉴别方面的应用。在我国由于 MS 及其联用仪长期依赖进口,价格昂贵,在国内橡胶行业的实际应用起步比较晚,但近年其应用也有一些报道^[5-7]。本工作采用 Py-GC/MS 联用技术,对橡胶制品气泡部位胶料的生胶和有机配合剂进行分析检测,研究起泡的原因。

1 实验

1.1 主要仪器和设备

PY-2020iD 型双击式 Py(该产品可提供单纯瞬间裂解模式、热解析/瞬间裂解组合模式和释放气体分析模式等多种分析模式),日本 Frontier 公司产品;Agilent 7890A/5975C 型 GC/MS 联用仪(配备自动进样器),美国安捷伦科技有限公司产品。

1.2 试样

试样为某批次橡胶制品,有的部位起泡(平滑的表面现一微小平滑凸起,割开后发现脱层)。

1.3 试样预处理

在制品起泡部位切取适量的试样,放入去活不锈钢小试样杯中,以备进样。

1.4 谱图采集及操作条件

试样经 Py 仪进入 GC 仪分离,经 MS 仪检测,得到各组分质谱及样品总离子流色谱(TIC)。至少重复测定 2 次。Py 仪裂解温度为 350 ℃ 和 500 ℃,Py 仪与 GC 的接口温度为 290 ℃;惰性气氛为高纯氮。

1.5 谱图检索及成分鉴定

将 TIC 中各峰对应的 MS 代表的化学信息利用 EI 标准谱库(NIST 08)检索,根据 MS 中主要特征离子碎片的质荷比和 GC 的相对保留时间,并与已知标准谱数据对比,鉴定各主要化学成分,并结合有关文献数据和相关专业背景进一步加以确认^[8]。

2 结果与讨论

2.1 高温裂解分析

微量高分子试样在惰性气氛中被 Py 仪快速加热生成许多裂解产物,之后进入 GC 仪分离,通过 MS 仪检测各组分。依据 Py 指纹色谱结合 MS 图,可以推断高分子化合物的种类,对比起泡部位和正常部位试样的谱图可以判别胶种。在高温裂解硫化胶时,橡胶裂解产物的量远大于配合剂的量,且一般出峰时间较短,除特殊情况外,几乎可以不用考虑配合剂对指纹色谱的影响。选定裂解温度为 500 °C,起泡部位与不起泡部位试样在此温度下的 GC/MS 的 TIC 见图 1。起泡部位与正常部位试样 500 °C 裂解 GC/MS 特征峰分析见表 1。

丁基橡胶是以聚异丁烯为主体的异丁烯-异戊二烯共聚的橡胶(异戊二烯仅占 1%~3%)。从图 1 可以明显看出,除 4[#] 峰外,起泡部位和正常部位试样其他峰的保留时间和强度基本一致。从表 1 可以看出,谱图特征峰均为丁基橡胶的特征裂解产物,包括异丁烯、三甲基戊烯、五甲基庚

表 1 起泡部位与正常部位试样 500 °C 裂解 GC/MS 特征峰分析

峰编号	保留时间/min	特征裂解产物	起泡部位试样	正常部位试样
1 [#]	3.775	异丁烯(C ₄ H ₈)	有	有
2 [#]	6.228	三甲基戊烯(C ₈ H ₁₆)	有	有
3 [#]	14.371	五甲基庚烯(C ₁₂ H ₂₄)	有	有
4 [#]	19.026	苯并噻唑	多	少
5 [#]	21.946	七甲基壬烯(C ₁₆ H ₃₂)	有	有

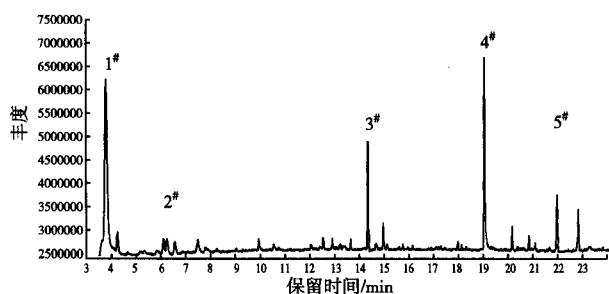
烯和七甲基壬烯,因此可以判断起泡部位胶种与正常部位试样的胶种相同,均为丁基橡胶。但起泡部位试样谱图中 4[#] 峰含量很高,该峰经质谱鉴定为苯并噻唑(其为苯并噻唑或次磺酰胺类促进剂母体的特征峰)。大量苯并噻唑的检出表明,起泡部位试样中有该类结构的物质聚集,可以推测起泡原因与该物质有关。

2.2 低温裂解分析

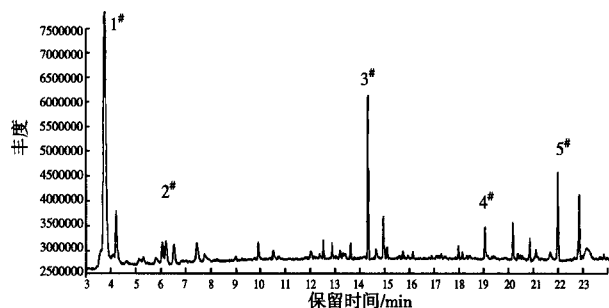
一般在胶种分析条件下配合剂出峰极小或看不到,如图 1(b)。一般情况下分析硫化胶中的配合剂多用溶剂抽提后再进行 GC/MS 分析,但这样试样量至少需要 0.1 g 至几克,且增加了试样前处理步骤,因为起泡部位的直径小,难以保证取样量。对于大多数高聚物而言,获得 Py-GC/MS 特征性谱的最佳温度为 500~600 °C^[9]。在较低温度下,高聚物很少断裂,此时,高分子材料中加入的多数有机配合剂或其分解产物汽化进入 GC,进而可以通过 GC/MS 直接分析有机配合剂及其他容易汽化的组分。故将裂解温度降低至 350 °C,对试样直接进行低温裂解分析,以减少高聚物和溶剂的干扰。起泡部位与不起泡部位试样在此温度下的 GC/MS 的 TIC 见图 2。起泡部位与正常部位试样 350 °C 裂解 GC/MS 特征峰分析见表 2。

从图 2 和表 2 可以看出,在起泡部位试样谱中出现较为明显的 1[#] 峰(对应物质苯并噻唑),2[#] 峰(对应物质 2-巯基苯并噻唑)和 3[#] 峰(对应物质 2,2'-二苯并噻唑),均为苯并噻唑或次磺酰胺类促进剂的残留物;而正常部位试样中仅有较小的 1[#] 峰和极微小的 3[#] 峰。

起泡部位试样的 1[#]、2[#] 和 3[#] 峰均较强,而正常部位试样的峰较弱。由此推断起泡原因是胶料中促进剂分散不均或因受潮造成聚集,硫化时促

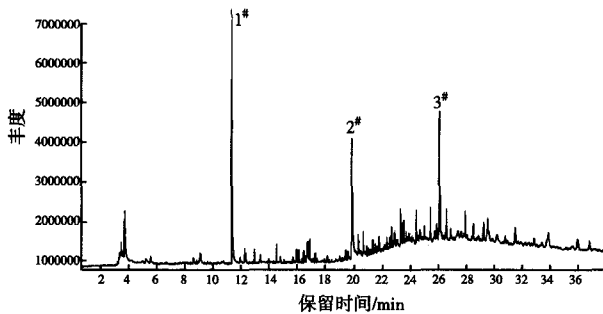


(a) 起泡部位试样

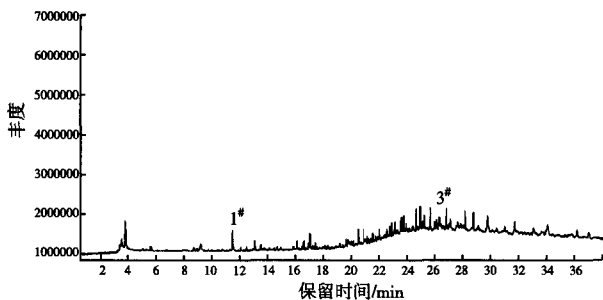


(b) 正常部位试样

图 1 起泡部位与正常部位试样 500 °C 裂解 GC/MS 的 TIC



(a) 起泡部位试样



(b) 正常部位试样

图2 起泡部位与正常部位试样 350 °C 裂解 GC/MS 的 TIC

表2 起泡部位与正常部位试样 350 °C 裂解 GC/MS 特征峰分析

峰编号	保留时间/min	特征裂解产物	起泡部位 试样	正常部位 试样
1*	11.379	苯并噻唑	多	少
2*	19.905	2-巯基苯并噻唑	多	未见
3*	26.112	2,2'-二苯并噻唑	多	微量

进剂分解或转化为 1[#], 2[#] 和 3[#] 峰对应的物质, 这些物质有些是可生成气态的分子, 如苯并噻唑。另外, 来自次磺酰胺类促进剂的挥发性有机胺气体和水汽也会导致胶料起泡。

3 结论

采用 Py-GC/MS 联用技术, 分别测试橡胶制品起泡部位和正常部位胶料的谱图, 通过对胶种和配合剂的定性分析研究橡胶制品起泡的原因。结果表明: 该橡胶制品的起泡与生胶无关, 而起泡部位胶料含有大量苯并噻唑或次磺酰胺类促进剂的 3 种残留物或分解物, 因此, 推断促进剂分散不均和聚集是引起胶料起泡的原因。

一般认为, 硫化胶起泡的原因在于原料中水

分、挥发物多, 混炼、压出或压延时胶料夹入空气, 机头温度过高, 欠硫或硫化压力不足, 模内积水不干或胶料沾水、沾污, 硫化温度太高等^[10]。本工作清晰的鉴别是由哪种原材料导致了硫化胶的起泡, 在现实生产中具有很强的指导意义。

Py-GC/MS 分析的特点是灵敏、快速、试样微量, 通常无需任何前处理, 直接进样分析, 使操作快速简便, 同时减少人为因素影响, 使结果更准确可靠; 且质谱检测不需要溶剂延迟程序, 可在一次进样同时对橡胶中多种配合剂进行定性分析, 此方法为橡胶行业提供了一种可靠、稳定、快速、全新的仪器分析方法^[11]。

参考文献:

- [1] 木村都威. 橡胶制品常见的质量问题(20 例)及产生的原因[J]. 毕爱林, 译. 橡胶参考资料, 1992(2): 35-42.
- [2] 于善禄. 橡胶模压制品常见质量问题分析[J]. 航空工艺技术, 1990(2): 30-32.
- [3] 赵光贤. 胶鞋的检测、质量问题及原因[J]. 中国橡胶, 2008, 24(19): 37-40.
- [4] Jimenez, Alfonso etc. Encyclopedia of Chromatography(3rd Edition)[M]. Fla.: CRC Press, 2010.
- [5] 程 群, 林碧芬, 黄 萍, 等. 气相色谱-质谱/质谱联用法测定橡胶中的乙酰苯[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(2): 35-37.
- [6] 陆维怡, 蔡 荣, 徐 俊. 热裂解气相色谱/质谱联用测定 HIR 胶塞中 IR 含量[J]. 橡胶工业, 2010, 57(8): 502-504.
- [7] 景治中, 赵媛媛, 许威亚, 等. 有机硅橡胶裂解产物气相色谱-质谱联用分析[J]. 分析测试学报, 2000, 19(3): 31-33.
- [8] 中国化工学会橡胶专业委员会组织编写. 橡胶助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9] 柘植新, 大谷肇著; 金熹高, 罗远芳译. 裂解色谱原理与高分子裂解谱图集[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- [10] 林孔勇, 金晟娟, 梁星宇主编. 工业橡胶手册第六分册 工业橡胶制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [11] 董彩玉, 吕佳萍, 苍飞飞, 等. 热解析-气相色谱/质谱联用(TD-GC/MS)检测硫化胶中的有机配合剂[A]. 第七届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集. 青岛: 2011, 328-331.