

橡胶助剂结构和组分分析

李淑娟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 介绍橡胶助剂结构和组分分析。采用红外光谱法、气相色谱-质谱法、溶剂萃取法和化学分析法对2种未知橡胶助剂进行剖析。结果表明: 无论橡胶助剂是单纯物还是混合物, 均可采用多种分析法相结合对其结构和组分进行定性和定量分析。

关键词: 橡胶助剂; 结构; 组分; 红外光谱法; 气相色谱-质谱法; 溶剂萃取法; 化学分析法

随着橡胶技术的进步, 橡胶助剂的应用更加广泛和深入, 越来越多的科研院所和生产厂商开展橡胶助剂的研发工作。另一方面, 由于种种原因, 橡胶配方中起关键作用的某种助剂的结构和组分不得而知。因此, 橡胶助剂的结构和组分分析可为科研机构 and 生产企业了解新助剂产品结构和组分、跟踪国内外先进助剂产品提供重要的信息, 有助于新助剂产品研发和国产化。未知橡胶助剂的结构和组分分析通常需要根据样品实际情况, 采取不同的分离和提纯方法将样品中的各个组分分离并纯化, 然后分别采用不同的仪器设备对其进行分析, 通过分析图谱或寻找目标物进行比对而得到定性结果, 再进一步实现定量分析。本工作选取2种不同形态、不同用途的助剂样品, 介绍其结构和组分分析。

1 组分和结构分析方法

1.1 红外光谱法

物质分子中的某个或某些基团在红外线的照射下会发生特定频率的振动, 红外光谱法即根据分子基团的振动频率推测物质的结构, 可提供分子基团的信息, 是绝对定性未知物的方法。不但适用于有机物, 还适用于部分无机物。红外光谱法的主要优点是特征性好, 甚至可以用来分析同分异构体、立体异构体等; 局限性是灵敏度较低, 痕量分析困难, 混合物需要进行分离。

1.2 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱法分析包含2个部分, 即气相色谱分析部分和质谱分析部分。气相色谱分析根据各组分在色谱柱中的吸附解脱等特性差异将各组分进行分离, 并在不同保留时间流出色谱柱; 流出色谱柱的组分分子被质谱分析器俘获, 离子化、加速、偏向, 最终分别测定离子化的分子。气相色谱-质谱法可准确定性有机物的结构。

1.3 溶剂萃取法

有机物基团不一样, 分子结构不一致, 表现出的极性不同。根据相似相容原理, 极性物质在极性溶剂中的溶解度较大, 非极性物质在非极性溶剂中的溶解度较大, 选取不同极性的溶剂可以将不同极性的物质分离。

1.4 化学分析法

某些化合物之间会发生化学反应而表现出特有的实验现象, 依据实验现象的特殊性可以判定某种物质的存在, 再利用溶解、沉淀、过滤等化学分析法对混合物进行分离。

2 组分和结构分析实例

2.1 实例1

样品A, 透明固体颗粒, 有刺激性气味。由于该未知助剂为引进技术橡胶制品胶料的配合剂, 厂家欲分析此固体颗粒, 实现自身采购以降低成本。

首先采用红外光谱法对样品A进行分析, 得到

的红外光谱如图1所示。

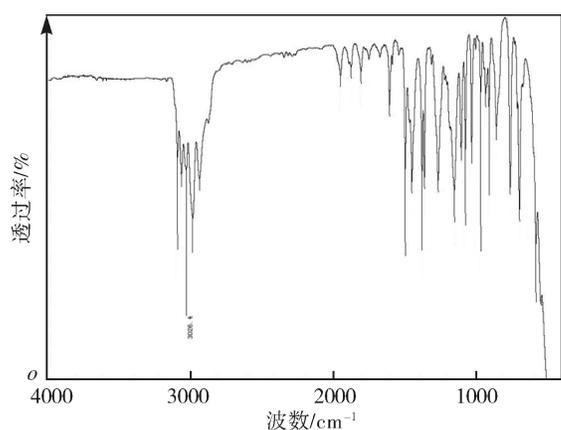


图1 样品A的红外光谱

从图1可以看出：3088.8 cm^{-1} 、3060.9 cm^{-1} 和3026.4 cm^{-1} 处出现不饱和C—H的伸缩振动峰，2981.8 cm^{-1} 和2933.6 cm^{-1} 处出现饱和C—H的伸缩振动峰，1602.8 cm^{-1} 处出现苯环的骨架振动峰，1447.5 cm^{-1} 处出现不饱和C—H的弯曲振动峰，1376.7 cm^{-1} 和1360.5 cm^{-1} 处出现偕—二甲基的特征吸收双峰，761.5 cm^{-1} 和696.6 cm^{-1} 处出现苯环上C—H的面内弯曲，即苯环单取代的特征吸收峰，1600 cm^{-1} ~2000 cm^{-1} 之间也出现苯环单取代的特征吸收峰，1262.7 cm^{-1} 和1151.9 cm^{-1} 处出现C—O的特征吸收峰。从以上分析可知，样品A包含单取代苯环、C—O键、—(CH₃)₂等官能团。

采用气相色谱-质谱仪对样品A进行分析，以获取结构信息，得到的总离子流图如图2所示。

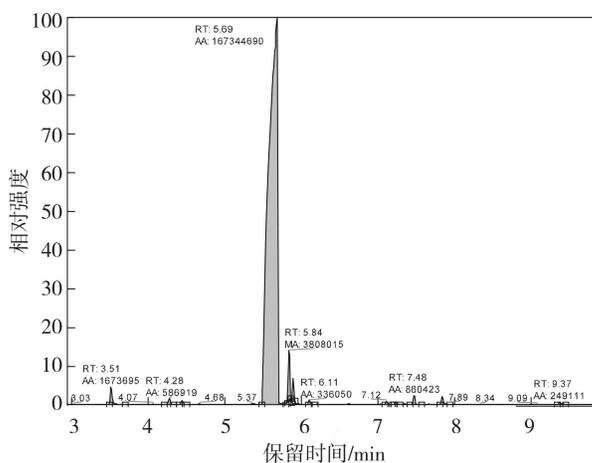


图2 透明颗粒的气相色谱-质谱

从图2可以看出：谱线只有1个主峰，主要组分含量较高，经图谱库检索，确定该主峰对应的组分为苯乙酮；其它峰均较小，相应的组分含量较低，组分为苯乙醇等。由此推测，样品A可能为单纯物，但在其红外光谱中未发现酮的特征吸收峰，因此需要进一步分析。

对苯乙酮的已知样品进行红外光谱分析，用于比对验证气质分析结果，如图3所示。

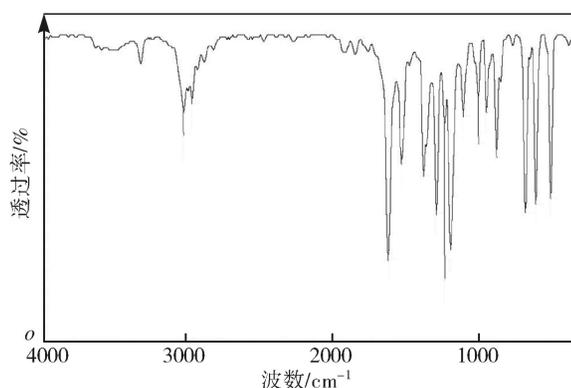


图3 苯乙酮的红外光谱

比对苯乙酮和样品A的红外光谱，发现图谱中部分谱峰差异比较大，说明样品A不是苯乙酮。结合红外光谱法和气相色谱-质谱法分析，样品A应为过氧化二异丙苯，即硫化剂DCP。这是由于在气相色谱-质谱法试验过程中，样品需在200~300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下气化才能进入色谱柱分离并被质谱检测，而硫化剂DCP的分解温度为120~125 $^{\circ}\text{C}$ ，样品在气化过程中已经分解，分解产物主要为苯乙酮，因此气相色谱-质谱法检测到的苯乙酮为硫化剂DCP的分解产物。对已知硫化剂DCP进行红外光谱分析，比对图谱，验证样品A的实际组分为硫化剂DCP。

2.2 实例2

样品B，防老剂，外观为棕色粉末，欲分析其组分和结构。首先对样品B进行红外光谱分析，得到红外光谱如图4所示。

分析图4所示的红外光谱，样品基线较差，透过率较低，推测样品B为无机物和有机物的混合物。

采用溶剂萃取法对样品B进行分离，用丙酮作溶剂，溶解样品并过滤。溶于丙酮的部分直接在溴

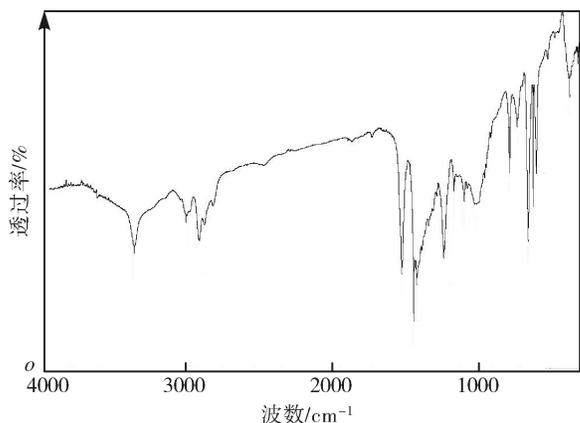
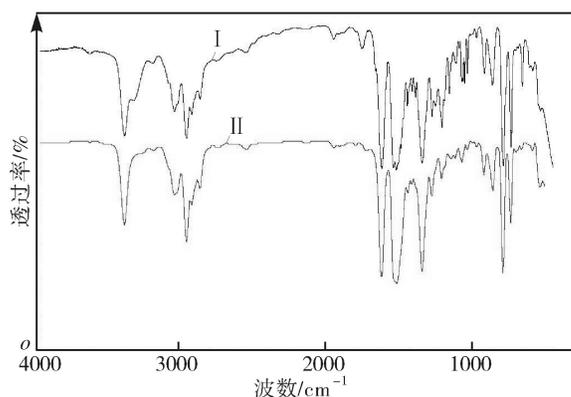


图4 样品B的红外光谱

化钾盐片上涂膜进行红外光谱分析,与在现有图谱库中检索得到的防老剂BLE现有图谱进行对比,如图5所示。



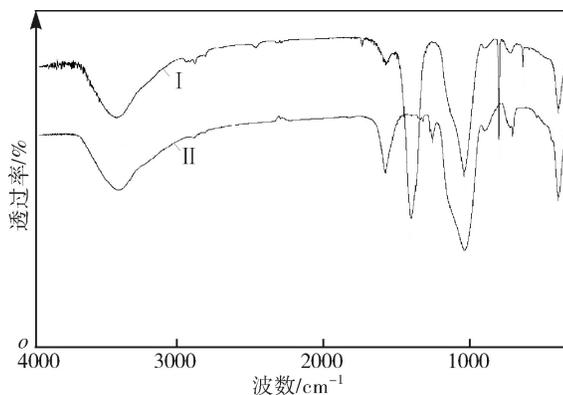
I—样品B的丙酮溶解物; II—防老剂BLE。

图5 样品B的丙酮溶解物和防老剂BLE的红外光谱

从图5可以得出,样品B的丙酮溶解物和防老剂BLE的红外光谱相似度高达95.17%,通常2个谱图相似度大于90%时即可认为其主成分基本一致。因此确定样品B中的有机物为防老剂BLE。

将不溶于丙酮的部分除去溶剂并烘干,与溴化钾研磨压片后进行红外光谱分析,得到的红外光谱与在现有图谱库中检索得到的二氧化硅图谱进行对比,如图6所示。

从图6中可以看出:不溶于丙酮样品的图谱主要特征吸收峰为 1465.3 cm^{-1} 处的宽峰、 1106.2 cm^{-1} 处的宽峰以及 873.4 cm^{-1} , 799.0 cm^{-1} 和 473.3 cm^{-1} 处的锐峰;该图谱与在图谱库检索到的二氧化硅的



I—样品B的丙酮不溶物; II—二氧化硅。

图6 样品B的丙酮不溶物和二氧化硅的红外光谱

红外光谱的相似度为85.32%,其中 1106.2 cm^{-1} 处的宽峰及 799.0 cm^{-1} 和 473.3 cm^{-1} 处的锐峰归属为Si—O键,与二氧化硅的谱峰可对应,可见样品B的丙酮不溶物中含无机物二氧化硅,除此之外还应有其它物质,对应 1465.3 cm^{-1} 和 873.4 cm^{-1} 处的吸收峰;由于没有C—H吸收峰,推测样品B的丙酮不溶物仍然为无机物。

采用化学分析法分离丙酮不溶物中的二氧化硅和其它无机物。由于样品中含有二氧化硅,选取氢氟酸来溶解分离二氧化硅和其它无机物。称取一定质量丙酮不溶物,滴入氢氟酸后产生大量气泡,且气体无色无味,这说明样品可能含有碳酸盐物质。重新称取丙酮不溶物,改用稀盐酸溶液溶解,同样产生大量气泡,逐滴加入至不产生气泡为止。二氧化硅不溶于盐酸,因此溶液呈混浊状,静置沉淀,过滤并洗涤,得到过滤物和下层溶液。过滤物烘干后用红外光谱定性,碳酸盐溶解于下层的盐酸溶液中。取过滤后的下层溶液,滴加碳酸钠溶液,将碳酸盐还原,溶液变浑浊,一直滴加碳酸钠溶液,直到不再产生沉淀。过滤,洗涤并干燥,用红外光谱定性还原出的碳酸盐。

将盐酸不溶物和还原出的碳酸盐分别用溴化钾压片,采用红外光谱定性,得到的红外光谱分别如图7和8所示。

图7盐酸不溶物图谱出现典型的二氧化硅的吸收峰。从图8可以看出,还原出的碳酸盐图谱出现典型的碳酸钙吸收峰,特征吸收峰在 1449.0 cm^{-1} ,

873.4 cm^{-1} 和711.9 cm^{-1} 处。

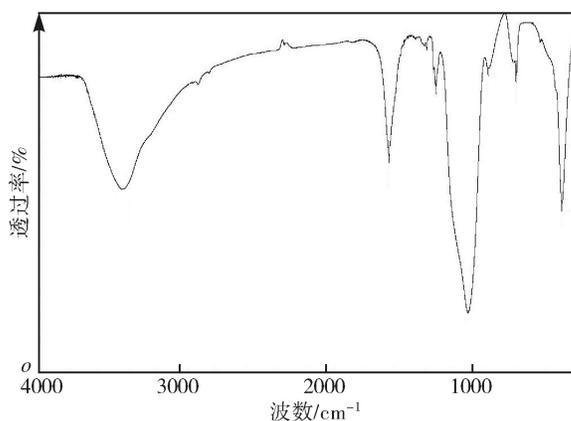
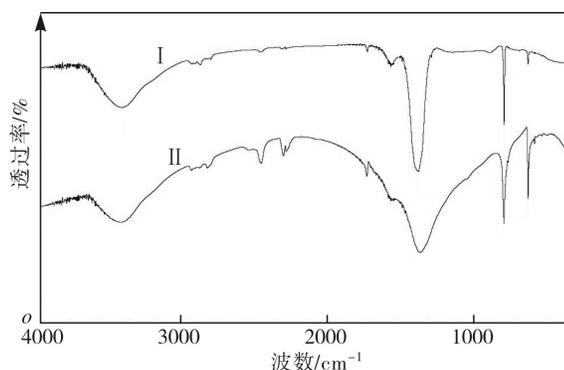


图7 样品B盐酸不溶物的红外光谱

结合分离出的有机物和无机物的组分和结构分析结果可知, 样品B应为防老剂BLE、二氧化硅和碳酸钙的混合物, 不含其它化合物。图4中所有的吸收峰都得到了对应。目前市场上防老剂BLE-C为防老剂BLE和碳酸钙的复配物, BLE-W为防老剂BLE和二氧化硅的复配物, 故可以推断有些生产商



I—还原出的碳酸盐; II—碳酸钙标样。

图8 样品B还原出的碳酸盐的红外光谱

为降低成本在防老剂BLE-W中掺入少量碳酸钙。

3 结语

红外光谱法、气相色谱-质谱法、溶剂萃取法和化学分析法等多种方法结合分析橡胶助剂结构和组分十分重要。橡胶助剂分析可帮助企业获取未知新型橡胶助剂的组分和结构信息, 在原材料替代、质量监控、新助剂研发等方面具有典型意义。

Structure and Composition Analysis of Rubber Additives

Li Shujuan

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: This paper introduces the structure and composition analysis of rubber additives. In the given examples, two unknown rubber additives were analyzed using infrared spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, solvent extraction and chemical analysis methods. The combination of multiple analysis methods is very powerful in either qualitative or quantitative analysis of a single rubber additive and mixtures.

Keywords: rubber additive; structure; composition; infrared spectroscopy; gas chromatography-mass spectrometry; solvent extraction; chemical analysis



信息·资讯

科腾高性能聚合物与李长荣化工SBC业务合并

科腾 (Kraton) 高性能聚合物公司日前宣布, 科腾公司高性能聚合物业务将与李长荣化学工业股份有限公司 (台北) 的苯乙烯嵌段共聚物 (SBC) 业务进行合并。此项合并将创建全球领先的SBC制造商, 年收入超过20亿美元。

钱伯章