

气相色谱/质谱联用分析橡胶制品喷霜析出物

董彩玉,朱 凯,吕佳萍,苍飞飞
(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:用气相色谱/质谱联用(GC/MS)对汽车门窗密封条、橡胶手套、白胶板、轮胎等喷霜析出物进行分析。从GC/MS总离子流色谱分析得出,橡胶制品喷霜析出物主要为防焦剂、促进剂、防老剂、防护蜡和硬脂酸等。GC/MS分离效果好,测试效率高,可以较准确地分析橡胶制品的喷霜析出物。

关键词:气相色谱;质谱;喷霜;析出物;橡胶制品;总离子流色谱

中图分类号:TQ330.7⁺2;O657.6/7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)02-44-04

喷霜是橡胶制品中经常出现的质量问题,它是指混炼胶或硫化胶内部的液体或固体配合剂因迁移而在橡胶制品表面析出现象^[1]。喷霜析出物外观大多呈霜状,部分呈油状(如软化剂、增塑剂等析出物)或粉状(如填充剂、防老剂、促进剂等析出物),甚至炭黑也会喷霜。通常认为,喷霜是由于配合剂在弹性体基质中不能完全溶解而析出。未硫化胶在贮存阶段发生喷霜,会导致半成品粘合性差。喷霜由胶料的组分及其结构决定,与胶种和配合剂的品种和用量、胶料的加工工艺和硫化工艺、模具的光洁度和清洁度有关,也与橡胶制品的贮存与使用条件(光、热和介质等)有关。许多文献^[2-7]对预防橡胶制品喷霜提出了建议,梁悦等^[8]综述了橡胶的喷霜原因、机理及其防护研究进展,并提出相关的建议。

随着橡胶配合剂品种的日益繁多以及复配产品的日新月异,橡胶制品在性能不断提高的同时也出现了喷霜加重等质量问题。对于喷霜析出物组成,仅凭析出物外观还不足以做出判断,需要结合实验室分析手段才能确定是哪种或哪几种配合剂导致喷霜,从而找到适宜的处理措施。文献^[9]报道了检测橡胶喷霜析出物的常规方法。近年来,气相色谱/质谱(GC/MS)广泛用于复杂有机物组分的分离与鉴定,该方法兼具GC的高分辨率和MS的高灵敏度,是定性和定量分析有机物的有效

工具。将MS应用于橡胶分析领域,可以在分离的基础上进一步定性推断具体组分,极大地提升了橡胶材料的分析水平。

本工作采用GC/MS对几种橡胶制品的喷霜析出物进行分析,有利于解决橡胶制品喷霜问题。

1 实验

1.1 试样

喷霜橡胶制品(试样)由客户提供。

1.2 主要仪器

Agilent 7890A/5975C型GC/MS仪,美国安捷伦科技有限公司产品;HSC-12B型氮吹仪,天津市恒奥科技发展有限公司产品。

2 结果与讨论

2.1 硫化胶片

硫化胶片表面出现白霜,该胶片喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱见图1。由保留时间14.426 min处的邻苯二甲酰亚胺谱峰、保留时间17.850 min处的二环己基二硫化物谱峰,可以推断析出物主要成分为防焦剂CTP;由其他谱峰推断存在少量防老剂4010NA和微量硬脂酸酯类化合物,这些少量或微量配合剂析出是正常迁移,不属于喷霜。

2.2 汽车门窗胶条

汽车门窗胶条表面出现白霜,该胶条喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱见图2。结合客户

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,主要从事橡胶原材料理化性能测试和分析工作。

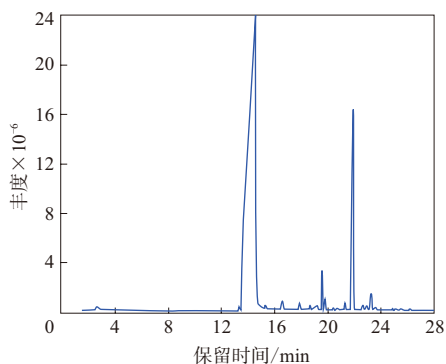


图1 硫化胶片喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱

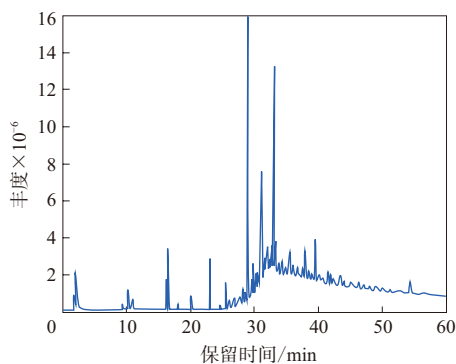
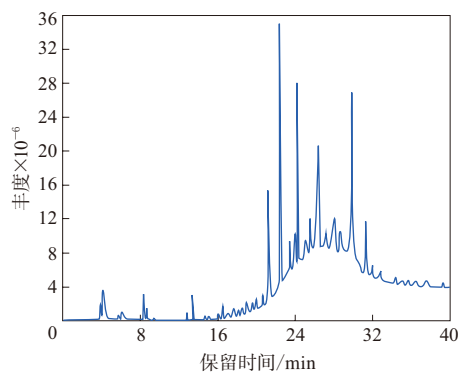


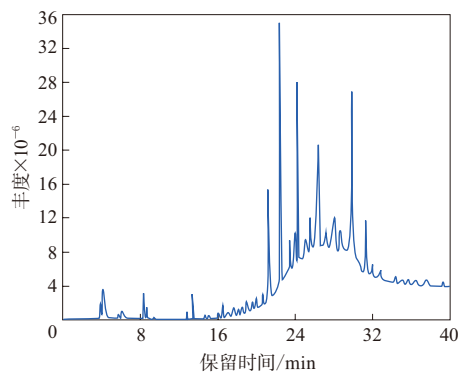
图2 汽车门窗胶条喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱提供的近10种有喷霜可能的原材料,由保留时间28.961 min处的谱峰推断存在大量促进剂EC,由保留时间9.368,18.071和33.121 min处的谱峰推断存在促进剂BZ,由保留时间2.173 min处的谱峰推断存在促进剂BZ和TMTD,由保留时间10.972 min处的谱峰推断存在少量促进剂DPTT,由保留时间10.249,16.245,16.439和25.498 min处的谱峰推断存在少量促进剂CZ和(或)M,这些少量配合剂析出可以认为是正常迁移。

2.3 橡胶配件

两种不同形状的橡胶配件表面出现白霜,客户告知两种橡胶配件配方相同,同时提供了3种有喷霜可能的原材料(促进剂EG-3、除霜剂和脱模剂)。两种橡胶配件喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱见图3。从图3可以看出,两种橡胶配件喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱基本一致。由保留时间21.280和26.116 min处的谱峰推断存在大量硬脂酸,由保留时间4.158,8.328和29.721 min处的谱峰推断存在少量二硫代氨基甲酸锌类物质。由于促进剂EG-3、除霜剂和脱模剂均含有硬脂酸类物质,因此除胶料中添加的硬脂酸以外,这



(a) 橡胶配件1



(b) 橡胶配件2

图3 橡胶配件喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱
3种配合剂也应该考虑为喷霜物质。

2.4 橡胶手套

粉色橡胶手套表面出现白色痕迹,影响美观,用水冲洗后放置一段时间又会出现白色痕迹。橡胶手套喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱见图4。由保留时间33.562 min处的主谱峰和保留时间4.099,6.117和14.822 min处的小谱峰推断存在氨基甲酸酯类物质,分析喷霜析出物为促进剂ZDC(二乙基二硫代氨基甲酸锌)。

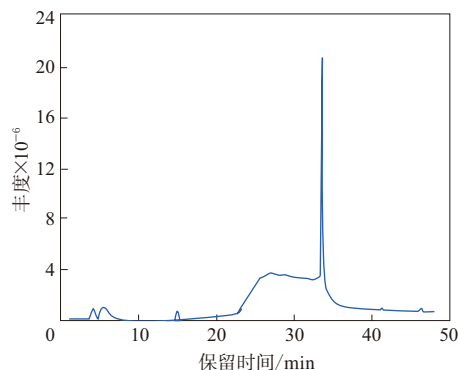


图4 橡胶手套喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱

2.5 白胶板

白胶板使用一段时间后表面泛黄,刮掉表面涂层,按原始配方用稀料配制油漆涂于表面,放置一段时间后仍出现黄色痕迹。白胶板喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱见图5。由保留时间32.333 min处的谱峰推断存在紫外线吸收剂UV-531(2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮);由保留时间10.258和10.493 min处的谱峰推断存在少量促进剂,由保留时间23~47 min处的其他谱峰推断存在少量链烷烃,这些少量配合剂析出可以认为是正常迁移。

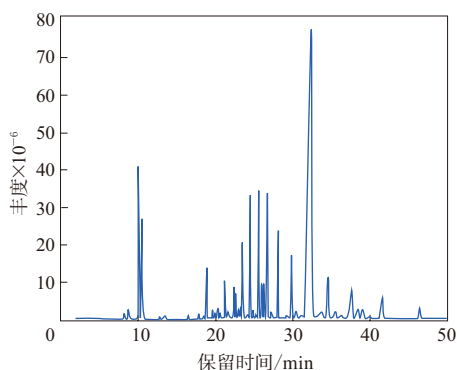


图5 白胶板喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱

2.6 轮胎

轮胎在库房存放过程中表面出现暗红色物质,轮胎用水冲洗后放置一段时间又会出现该现象。轮胎喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱见图6。由保留时间21.698 min处的谱峰推断存在防老剂4020,由保留时间22.618 min处的谱峰推断存在防老剂4030。防老剂4020为灰黑色或紫褐色固体,防老剂4030为暗红色液体,与喷霜析出物颜色一致。

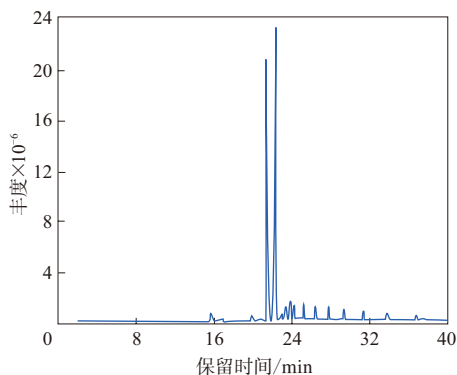


图6 轮胎喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱

2.7 轮胎脱层部件

某轮胎部件出现脱层。通过分析发现,脱层部件之间有白色喷霜析出物,析出物的GC/MS总离子流色谱见图7。由保留时间21.5~46.0 min处的谱峰推断存在饱和直链和支链烷烃类化合物,这些化合物可能来源于防护蜡。

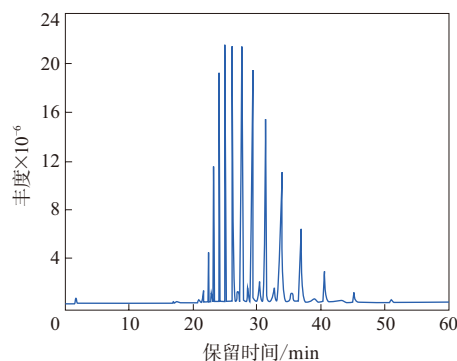


图7 轮胎脱层部件喷霜析出物的GC/MS总离子流色谱

3 结语

在解决橡胶制品喷霜问题时,对喷霜析出物组分的分析至关重要。GC/MS检测橡胶制品喷霜析出物的方法直观、精确、省时、省力,在未知配方或不提供疑似喷霜原材料的情况下也可以推断喷霜物质。

GC/MS适用于分析有机物,当主要喷霜析出物为无机物时,除采用GC/MS外,还需结合红外光谱、原子吸收光谱等方法共同鉴定,以更准确地推断喷霜析出物的成分,从而为橡胶制品生产企业克服橡胶喷霜问题提供参考,有助于制备高性价比的橡胶制品。

参考文献:

- [1] 君轩. 喷霜[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(1): 58.
- [2] 吴宏晓. 力车轮胎喷霜成因及解决办法[J]. 橡胶工业, 2000, 47(3): 168-171.
- [3] 吴文彪, 李海鹰. 乙丙橡胶的喷霜问题[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6(20): 23-25.
- [4] 王修行, 赖军, 梁高勇, 等. 军鞋鞋底喷霜原因及预防措施[J]. 中国皮革, 2013, 42(4): 112-113.
- [5] 侯永振. 橡胶制品喷霜的原因分析及预防措施[J]. 橡塑资源利用, 2007, (1): 18-21.
- [6] 刘生辉, 魏伯荣. 橡胶制品喷霜的产生原因及解决措施[J]. 橡胶工业, 2006, 53(8): 488-490.

[7] 肖迪娥,张望. 乳胶管喷霜原因初探及改进措施[J]. 中国橡胶, 2009,25(14):37-39.

[8] 梁悦,许连,王凤祥,等. 橡胶喷霜的防护研究进展[J]. 广东化工, 2012,39(14):68-69.

[9] 李昂. 橡胶制品表面喷霜物的鉴定[J]. 特种橡胶制品,2006,27(5): 49-50.

收稿日期:2015-09-16

Analysis of Blooming Precipitates of Rubber Products by GC/MS

DONG Caiyu, ZHU Kai, LYU Jiaping, CANG Feifei

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

Abstract: In this study, the blooming precipitates from the car door and window seals, rubber gloves, white rubber and tires were analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). From total ion chromatogram of GC/MS, it was concluded that main rubber blooming precipitates were retarders, accelerators, antioxidants, protective wax and stearic acid. The separation effect of GC/MS was good, the test efficiency was high, and the analysis results were accurate.

Key words: gas chromatography; mass spectrometry; blooming; precipitate; rubber product; total ion chromatogram

2019年粉末丁腈橡胶市场销售额 将达4.257亿美元

中图分类号:TQ333.7;TQ333.99 文献标志码:D

据透明度市场研究(Transparency Market Research)公司最新市场报告预测,全球粉末丁腈橡胶(PNBR)市场销售额将以6.5%的复合年增长率增长,到2019年将达到4.257亿美元。PNBR的应用领域主要包括汽车、建筑、鞋类、涂料、管材以及改性聚氯乙烯(PVC)等。汽车用仪表板、脚踏板和刹车片等汽车零部件需求上升是PNBR市场主要的驱动因素。新兴经济体两轮车市场在未来几年将为PNBR市场提供良好的发展空间。

PNBR主要分为交联或预交联型和未交联型。交联或预交联型PNBR在全球PNBR市场上占据主导地位。交联型PNBR主要用于PVC等树脂改性和摩擦材料用粘合剂,未交联型PNBR主要用于密封件和垫圈制造。预计未来几年内两种PNBR的销售量均会显著增长,其中交联型PNBR销售量增长较快,预计2013—2019年复合年增长率为5.2%。PVC改性是PNBR最大的应用领域,

但是随着热塑性弹性体和热塑性聚烯烃等替代产品的发展,PVC改性领域对PNBR的需求量可能会减小。由于摩擦材料需求量不断增长,PNBR在汽车领域中的应用增长最快,这在亚太地区市场表现尤其明显,2013—2019年PNBR在汽车领域中的销售额将以6.9%的复合年增长率增长,在其他领域如鞋类、建筑和消费品市场的需求增长平稳。

亚太地区引领全球PNBR市场,其PNBR需求量占全球PNBR总需求量的44%。随着汽车零部件、制动衬片和鞋类产量等不断增长,亚太地区预计将是PNBR销售额增长最快的地区;北美地区PNBR市场的份额最小,这是由于其对PVC等的改性转向采用其他聚合物改性;欧洲和其他地区PNBR需求量占全球PNBR总需求量的40%以上。

PNBR市场适度集中,全球主要PNBR生产商为Omnova Solutions公司、朗盛公司、LG化学公司和瑞翁化学品公司,这些公司所占的PNBR市场份额达38%。

(钱伯章)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告