

采用热重和裂解气相色谱-质谱 分析方法剖析轮胎硫化胶

李卫青, 贾德民, 傅伟文, 罗远芳

(华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640)

摘要 通过裂解气相色谱-质谱(PGC-MS)和热重分析(TGA)等方法,对轮胎不同部位的硫化胶进行了一系列彻底地分析。成功利用PGC-MS确定了多组份橡胶的并用比,另外PGC-MS方法也是一种简单而迅速地测定促进剂和防老剂的方法,这种方法不需对硫化胶进行预处理。用TGA的方法可测定硫化胶的含胶率、碳黑含量、抽出物含量以及灰分含量。在轮胎硫化胶分析中传统的繁琐的化学分析相比,PGC-MS和TGA被证明是一种准确而迅速的分析方法。

关键词 轮胎硫化胶 剖析 裂解气相色谱-质谱 热重法

中图分类号:TQ 330.7⁺2 文献标识码:A 文章编号:1005-3174(2002)01-0052-06

传统的橡胶成分分析方法通常采用经典的湿法化学分析技术。这些对于已知组成简单的硫化胶是适宜的,其分析结果较稳定、可靠。然而近些年来,为了以低成本获得具有特殊化学和物理性能的胶料,常常加入复杂的配合体系,硫化橡胶中的结构极其复杂,传统的检验方法不仅繁琐,效率不高,难于满足对硫化橡胶全面剖析的要求,这就需要采用近代测试手段配合传统的化学分析进行剖析。用近代测试方法鉴别通用型硫化胶体系具有迅速、准确的特点,大大提高了鉴别高聚物的可靠性和效率。对于硫化胶的一些主要的性能指标测试项目,包括胶种的类型并用比、含胶率、碳黑含量、硫化胶促进剂、防老剂、灰分组成及含量。以前主要采用红外光谱(IR)^[1]测定胶种,胶料中的配合剂是较难分辨的,特别是防老剂和促进剂,如用质谱法则可解决难题^[2,3-5]。含胶率的测定通常可采用直接法或减差法^[6-7],但这种化学分析方法操作繁琐,费用较大。另外利用经典的化学分析方法可对硫化胶中碳黑和灰分进行定量分析,至于定性方面,碳黑可用紫外光谱法、透射电镜(TEM)、汞孔隙法、碘吸附、氮吸附等。而由X

-射线荧光光谱(XRF)和X-射线衍射(XRD)联用技术得到关于灰分组成的资料,可以对灰分作出完整的分析^[8]。上述这些方法不是操作麻烦,就是所使用的仪器昂贵,对于生产厂家提供的轮胎胶样进行全面分析存在周期长,而且效率不高的缺点,笔者利用TGA和PGC-MS技术可以较全面地分析轮胎硫化胶各项性能指标,而且可以较迅速和完善地得到分析结果,满足厂家的需要。

1 实验部分

1.1 原材料

由广州珠江轮胎厂提供的15种轮胎各部分的胶样,包括胎冠、胎肩、胎侧、胎面等,以及珠江轮胎厂配方的胶。

1.1.1 样品制备

用来作PGC-MS工作曲线的标准样胶由珠江轮胎厂制备,在本实验中笔者把胶样裁成20mm×10mm的样品,用来作TGA和裂解气相色谱分析的样品,用剪刀剪碎成米粒状的颗粒。用来作裂解气相色谱助剂工作曲线的模拟胎面胶试样在D160双辊开炼机上制备,制备过程如下:橡胶塑炼→混炼→加硬脂酸、氧化锌→加防老剂、促进剂→加操作油→加硫磺→均匀下片,然后测

收稿日期 2001-11-02

作者简介 李卫青(1977-),女,华南理工大学材料学院博士生,现从事高分子材料合成、制备与改性的研究。

定胶料的正硫化时间,在平板硫化机上压片,然后剪碎成颗粒状。

1.1.2 基本配方

(1) 用作标准的胶样配方

配方(质量份):NR 60;BR 20;溶聚 SBR 20;碳黑 N220 50;硫磺 1.5;促进剂 CZ 1;促进剂 DM 1;防老剂 4010NA 1;石蜡 0.5;ZnO 4;硬脂酸 1;分散剂 FS-97 0.5;芳烃油 5。

(2) 自制配方见表 1。

表 1 自制配方¹⁾

序号	m(NR):m(BR)	促进剂	防老剂
1#	50:50	促 CZ	防 4010NA、防 RD
2#	60:40	促 DM	防 4010NA、防 RD
3#	40:60	促 CZ、促 DM	防 4010NA、防 RD
4#	70:30	促 CZ、促 DM	防 4020、防 RD
5#	30:70	促 CZ、促 DM	防 4010NA、防 D

1)每一配方中均有硫磺 1.5 份;ZnO 4 份;硬脂酸 1 份;石蜡 1 份;分散剂 FS-97 0.5 份;操作油 3 份。

1.2 仪器部分

(1) TGA

热失重分析仪:TGA2050,美国 TA Inc.。测试条件为:升温速率为 10℃/min,室温 800℃,气氛为氮气或空气。

(2) PGC-MS

居里点裂解器:JHP-3,裂解温度 590℃,1.6~800amu,阶长 0.10amu,日本 JAI Co.;色谱分析仪:HP6890,色谱柱 HP-5,升温速率 5℃/min,载气为高纯氮,高效熔结石英毛细柱 30m×250umid,美国 Hewlett Packard;质谱条件:电子轰击(EI)源,230℃,70ev;样品用量 0.20~0.30mg,四级杆温度,150℃。

2 结果与讨论

2.1 TGA 图的分析

在 TGA 图上横坐标为温度 T(或时间 t),纵坐标为样品保留质量分数,所得的质量-温度(或时间)曲线成阶梯状。有时聚合物受热时不是一次失重,每次失重的百分数可由该失重平台所对应的纵坐标数值直接得到。

2.1.1 胶种鉴别

根据常用胶的最大裂解速率温度(T_{max})⁹⁾判断胶的种类,在 370~390℃ 之间,对应的是 NR,而在 440~450℃ 左右出现的峰可以推断为

SBR 或 BR。此结论的正确性可由标准胶样作出的 TGA 图检验,如图 1 所示。标准胶样是 NR/BR/SBR 的并用体系,在 TGA 空气气氛图上 369.86℃ 对应 NR 的出峰位置,450.40℃ 对应 SBR 或 BR 的出峰位置。所以可以看出胶样中有 BR 和 SBR 时,可能产生峰的重叠,主要是由于 BR 和 SBR 都含有丁二烯,使得它们在各自最大裂解速率温度相差不大时所引起的峰的重叠,笔者还从大量的图谱中发现¹⁰⁾并用胶中如果有丁二烯(SBR)存在时,会出现一个很有特征的斜肩峰,从标准胶样图 1 亦可以看出。

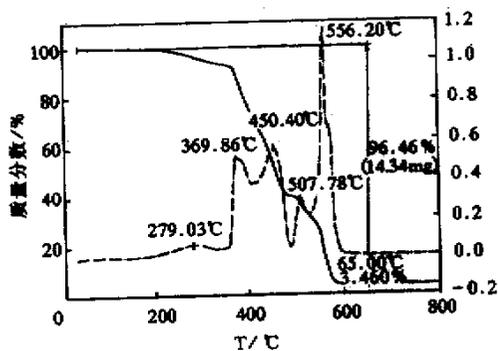


图 1 标准胶样的空气气氛下 TGA 图

2.1.2 碳黑的分析

标准胶样的氮气气氛下的 TGA 图见图 2。碳黑的出峰位置可以在 TGA 图谱上的氮气气氛中显示出来。温度范围一般在 550~600℃ 之间,含量的大小可由峰面积表示,结果列于表 2。其计算方法是根据谱图上氮气气氛下显示的碳黑和灰分含量的总和(33.83%)减去空气气氛下 TGA 图上显示出的灰分含量(3.460%),从而得到碳黑的准确含量(30.37%)。

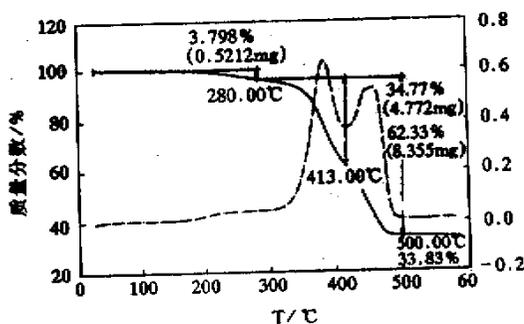


图 2 标准胶样的氮气气氛下的 TGA 图

表 2 硫化胶的 TGA 分析结果

硫化胶样 ¹⁾	可抽出物质量分数/%	含胶率 ²⁾ /%	碳黑质量分数/%	碳黑与灰分质量分数/%	灰分质量分数/%	天然胶质量分数 ⁴⁾ /%	可能胶种 ⁵⁾	并用比 ⁶⁾
1 [#] A(I)	6.817	59.48	29.730	33.67	3.940	36.36	NR,SBR	1.573
1 [#] B(II)	6.134	59.44	27.497	34.31	6.813	48.36	NR,SBR	4.365
1 [#] C(III)	6.869	58.06	30.330	34.91	4.580	48.05	NR,BR,SBR	4.800
1 [#] D(IV)	6.476	52.71	37.179	40.75	3.571	35.80	NR,SBR	2.117
2 [#] A(V)	11.260	51.60	32.917	37.01	4.093	37.65	NR,SBR	2.699
2 [#] B(VI)	6.737	62.11	27.566	31.00	3.434	49.67	NR,SBR	3.993
2 [#] C(VII)	5.079	58.71	32.282	36.19	3.908	49.36	NR,SBR	5.279
2 [#] D(VIII)	7.374	45.40	44.714	47.23	2.516	25.78	NR,SBR	1.314
1 [#] E(IX)	3.770	63.44	28.349	32.86	4.511	49.54	NR,SBR	3.564
1 [#] F(X)	6.077	64.31	24.514	29.56	5.046	47.82	NR,SBR	2.900
2 [#] F(XI)	6.875	60.04	29.380	33.03	3.650	46.89	NR,SBR	3.566
2 [#] G(XII)	7.600	62.13	26.082	30.15	4.068	42.59	NR,SBR	2.180
标准样	3.798	59.5 ³⁾	30.370	33.83	3.460	34.77	NR,BR,SBR	1.262

- 1) 1[#]和 2[#]代表 2 个品牌的轮胎橡胶(A、B、C、D、E、F 分别代表轮胎的不同部位,A-胎侧,B-胎肩,C-胎面,D-三角胶,E-缓冲胶,F-内层胶),I~XII 是实验时每种胶样的编号;
- 2) 从未抽提的 TGA 图上得到,不是准确的含胶率值;
- 3) 从未抽提样和抽提后样品的 TGA 图数据折算后得到,是准确的含胶率值;
- 4) 初步认为,TGA 图上的微分失重曲线约 373℃ 左右处的极值峰面积对应于 NR 的失重率(即 NR 的含量);
- 5) 根据各种橡胶特征分解温度初步判断的结果;
- 6) NR 与其它橡胶的并用比,不是准确的值。

2.1.3 含胶率的分析

直接从氮气气氛的 TGA 图均可直接读出一个胶的失重率,但由于在定操作油的失重时存在严重的人为干扰因素,使得确定的含胶率不准确,故利用我们仔细研究过的公式:

$$\text{含胶率} = (1 - x) / (1 - y) \times 100\%$$

式中: x——未抽提样品作 TGA 图时油失重率与胶失重率之和;

y——抽提样品作 TGA 图时胶失重率之和。

2.1.4 从 TGA 图上得到的其他信息

灰分总量可以直接从图上读出,因为无机灰分无法分解,在 TGA 图 600℃ 以上不再有失重台阶。另外可以初步定量溶剂抽出物。胶量并用比的分析也可以在 TGA 图上完成,不过在本实验中只能定出 NR 和其它橡胶的并用比,其值也不是十分准确。

2.2 PGC-MS 图的分析

对于 NR/SBR/BR 并用体系,3 种胶并用组成的特征峰^[1]有:苯乙烯(St),丁二烯(Bd)和 4-乙烯基环己烯(二聚体,4-VCH);1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯(二聚体,MVCH),异戊二

烯(Ip)和二戊烯(二聚体,Dp)峰,为了使以后分析得到的结果保持科学性和一致性,我们选取 SBR 特征峰为 St,BR 特征峰为 Bd,NR 特征峰为 Ip。

2.2.1 胶种的分析

由于 BR 和 SBR 中均含有 Bd,所以在鉴别并用体系中是否含有 BR 时,笔者采用的方法是已知纯 SBR 裂解气相色谱图中 Bd 特征峰峰高与 St 特征峰峰高的比值(记为 K),如果在并用胶图谱中发现这个比值比 K 大时,就证明并用胶体系中有 BR。胶样的峰高比值见表 3。

表 3 胶样峰高的比值

胶种	Bd 的峰高	St 的峰高	Bd 与 St 峰高比
纯 SBR	5570397	5701257	0.977 0
1 [#] 胶样	3369528	2810889	1.198 7

而其余 NR 和 SBR 的鉴别就可以直接利用 MVCH 峰和 St 峰判断:如果没有 MVCH 峰,就可以认为并用体系中不含有 NR,如果没有 St 峰,就可以认为并用体系中不含有 SBR,所得的定性结果如表 4 所示。

表 4 裂解气相色谱胶型及并用比分析结果胶样

胶样	H _{Ip}	H _{Bd}	H _{St}	R ₁	R ₂	R ₃	K ₁	K ₂	并用比 ¹⁾
I	7992924	3368522	2808049	0.740 0	0.545 4	-	1.780 0	0.384 9	NR/BR/SBR = 51/15/30
II	9224042	无	无	-	-	-	-	-	纯天然胶
III	8987417	4335460	3727162	0.706 9	0.537 7	-	1.553 6	0.358 3	NR/BR/SBR = 55/10/35
IV	7510749	2721288	1130012	0.869 2	0.706 6	-	3.247 7	1.359 4	NR/BR/SBR = 60/20/20
V	8209710	2504027	1697679	0.828 6	0.596 0	-	2.643 6	0.591 1	NR/BR/SBR = 60/15/25
VI	9137974	3166049	无	-	-	0.742 7	-	-	NR/BR = 65/35
VII	451064	无	无	-	-	-	-	-	纯天然胶
VIII	8001103	1740766	1525906	0.839 8	0.532 9	-	2.792 3	0.342 0	NR/BR/SBR = 65/10/25
IX	9559038	3224074	无	-	-	0.747 8	-	-	NR/BR = 65/35
X	9621596	1489717	无	-	-	0.865 9	-	-	NR/BR = 85/15
XI	8419407	2544734	无	-	-	0.767 9	-	-	NR/BR = 70/30
XII	9471495	3028815	1024487	0.902 4	0.747 2	-	3.913 7	1.868 5	NR/BR/SBR = 55/30/15
标准胶样	7336431	3127494	2008202	0.785 1	0.609 0	-	2.161 1	0.654 5	NR/BR/SBR = 60/20/20

1) 图中并用比经过合理化。

2.2.2 胶量并用比的分析

利用珠江轮胎厂提供的 14 个标准样对 NR/SBR、BR/SBR 的并用体系分别分析了它们的 PGC-MS 图。表 5 列出了标样的特征峰的出峰时间。

表 5 标样的裂解气相色谱图上的信息

胶种	特征峰	出峰时间/min
NR	Ip	1.42
BR	Bd	1.30
SBR	St	5.45

依据以上内容,作出了 NR/SBR 和 BR/SBR 的二元并用体系的工作曲线(配比均为 100/0、80/20、60/40、50/50、40/60、20/80、0/100),其结果和并用曲线分别见图 3、图 4。

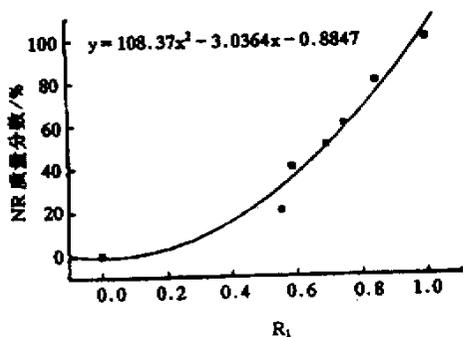


图 3 NR/SBR 并用工作曲线

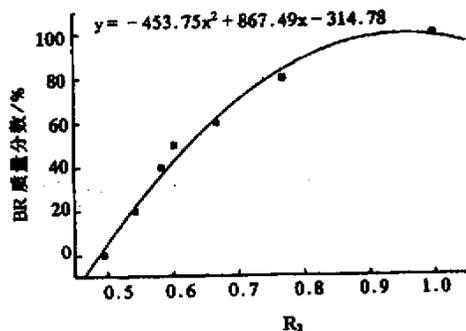


图 4 BR/SBR 并用工作曲线

表 5 中的 Ip 峰峰高 (S_{Ip}) 和 St 峰峰高 (S_{St}) 分别是记录裂解气相色谱图上对应的出峰时间 1.42min 和 5.45min 左右的特征峰峰高, R₁ 是 S_{Ip} 占两个特征峰峰高之和 (S_{Ip} + S_{St}) 的比例, 即 R₁ = S_{Ip} / (S_{Ip} + S_{St}), 以 R₁ 为横坐标, NR 在已知并用胶体系中的质量分数为纵坐标作出了 NR/SBR 的工作曲线, 如图 3 所示。对出峰时间分别为 1.30min 左右和 5.45min 左右对应的 Bd 峰峰高 (S_{Bd}) 和 St 峰峰高进行计算, 算出 R₂ = S_{Bd} / (S_{Bd} + S_{St})。同理可作出并用体系 BR/SBR 的工作曲线, 如图 4 所示。

把未知胶样的一系列 R₁ 和 R₂ 的值分别代入图上的方程得到一系列的 K₁ 和 K₂ 的值。然后利用方程:

$$X_S = 100 / (1 + K_1 + K_2) \quad (1)$$

$$X_N = 100K_1 / (1 + K_1 + K_2) \quad (2)$$

$$X_B = 100K_2 / (1 + K_1 + K_2) \quad (3)$$

可算出并用比 $NR/BR/SBR = X_N/X_B/X_S$,上述方法适用于并用体系中均含有 NR、BR、SBR 的三元并用体系,即 I、III、IV、V、VII、VIII 号胶样,另外对于 II、VI 号胶样的定性分析发现只有 NR,所以无须表征并用比。至于 VI、IX、X、XI 胶样,其并用体系为 NR/BR,在工作曲线时没有一系列的标准 NR/BR 胶样,所以 NR/BR 的一元工作曲线见图 5,其方程为:

$$y = 210.83x - 87.974 \quad (4)$$

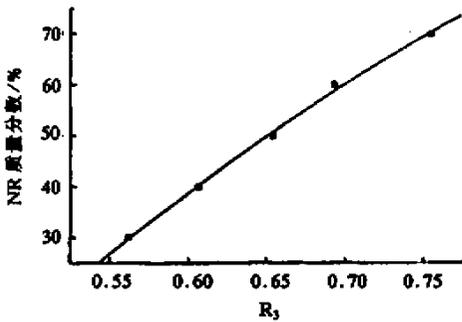


图 5 NR/BR 并用体系工作曲线

通过 VI、IX、X、XI 号胶样的 $R_3 = S_{lp} / (S_{lp} + S_{bd})$ 得到一系列的 R_3 , 令方程 (4) 中的 $x = R_3$ 得到一系列的 NR 用量, 这样 $m(NR) : m(BR) = m(NR) : m(100 - NR)$ 。

2.2.3 助剂的分析

根据防老剂的出峰时间为依据,可用裂解气相色谱图检测出来防老剂,因为每一种防老剂在图谱上都对应特定的出峰时间,以此出峰时间为依据可判断出防老剂类型。表 6 列出了几种防老剂的出峰时间。

表 6 几种防老剂特征峰的出峰时间

防老剂品种	名称	出峰时间/min
防老剂 4010NA	N-苯基-N'-异丙基对苯二胺	34.61
防老剂 D	苯基-a-萘胺	36.78
防老剂 RD	2,2,4,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物	20.60
防老剂 4020	N-苯基-N(4'-甲基)-2-戊基对苯二胺	38.75
防老剂 264	4-甲基-2,6-(2'-甲基-异丙基-苯酚)	22.25

至于促进剂的定性,现在的技术还无法区分次磺酰胺类的(促 CZ、促 NOBS)促进剂和噻唑类的(促 DM)促进剂。各防老剂的特征图谱列于表 7 中。

表 7 胶样助剂定性结果

胶种	苯并噻唑环 出峰时间/min	防老剂 264 出峰时间/min	防老剂 RD 出峰时间/min	防老剂 4020 出峰时间/min
I	14.69			31.59
II	14.70		20.55	31.58
III	14.70		20.55	31.57
IV	14.69		20.54	
V	14.70	22.26	20.56	
VI	14.68		20.55	
VII	14.68	22.24	20.54	
VIII	14.69	22.25	20.54	
IX	14.68		20.54	13.56
X	14.68		20.54	31.57
XI	14.71		20.57	
XII	14.71		20.56	

3 结论

(1)采用 TGA 法可以迅速地定出硫化胶的胶种类型、并用比、碳黑含量、灰分含量及操作油含量。结果表明:对于最大裂解速率温度(T_{max})相差较大的胶种,可以很容易地区分,如 NR 和 SBR,两者的 T_{max} 相差很大,根据失重峰很容易判断是对应何种胶料,而对于 T_{max} 相差较小的胶种,如 BR 和 SBR,则容易发生峰的重叠,不易判断其归属问题。胶量并用比要根据在氮气气氛下胶样的总失重率与某一种胶料的失重率来计算,其误差是比较大的。同理,碳黑、灰分、操作油的含量均可以直接从图上读出数据。

(2)采用 PGC-MS 法可以定出硫化胶的胶种类型、并用比、助剂类型。结果表明:依据不同胶种在高温下裂解时产生带有原胶样信息的特征峰碎片,可以在谱图上反映出不同的出峰时间,可以依据这些特征峰的位置及峰高的大小对胶样进行分析,定出的胶种是相当准确的,另外通过特征峰的峰高来作标准工作曲线,定出的并用比准确、合理。至于助剂的定性,虽然无法定出每一种促进剂,但对于含有苯并噻唑环的噻唑类或次磺酰胺类促进剂,在出峰时间为 14.68min 时,均可以检出含量很大的苯并噻唑环,这样促进剂的大类可以确定下来。由于 PGC-MS 技术对防老剂响应灵敏,不同的防老剂种类,如防老剂 4010NA、防老剂 RD、防老剂 D、防老剂 4020 均有自己的出峰时间,依据这些出峰时间可以迅速确定胶样中的防老剂类型。

参 考 文 献:

[1] 沈德言. 红外光谱在 高分子研究中的应用[M]. 北京: 科学

出版社, 1982.

- [2] Lattimer, R. P. et al. *ibid* 57(5), 1030 (1984).
 [3] Lattimer, R. P. et al. *ibid* 57(5), 346, 1151, 1170 (1980).
 [4] Lattimer, R. P. et al. *ibid* 62(3), 548 (1989).
 [5] Lattimer, R. P. et al. *ibid* 61(4), 639, 658 (1988).
 [6] Naunton, W. J. S. *The Applied Science of Rubber* [M]. London: Edward Arnold Ltd, 1961. 890-906.
 [7] 橡胶工业手册编写小组. 橡胶工业手册·第六分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1979.

- [8] F. mersch. 用现代化学技术分析硫化胶 [J]. 合成橡胶工业, 1980(1): 621-627.
 [9] 刘植榕等主编. 橡胶工业手册·第八分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
 [10] 金熹高, 罗远芳译. 高分子裂解色谱原理与高分子裂解图谱集 [M]. 中国科学技术出版社, 1993. 321.
 [11] A. H. MopowoBa, H. 等. 气相色谱法测定共存于橡胶制品中不同类型防老剂的含量 [J]. 橡胶参考资料 1990 (3): 621-624.

Analyzing vulcanized rubber by using TGA and HRPyGC - MS

LI Wei-qing, JIA De-min, FU Wei-wen, LUO Yuan-fang

(Material College South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract By using HRPyGC - MS and TGA, a series of thorough analysis of vulcanized rubber taken from different parts of tire were conducted. The HRPyGC - MS was successfully used to determine the blend ratio of multi-component rubber. Also, it is a rapid and simple method to characterization the accelerator and aging retarder, without need to pre-extract the rubber sample. The rubber content, black content extract content and ash content can be determined by TGA. Compared with traditional complicated chemical analysis of tire, the HRPyGC - MS and TGA proved to be accurate and rapid characterization method of vulcanized tire rubber.

Key words vulcanized rubber; analyze; HRPyGC - MS; TGA

国外简讯

Ponaflex 为基本原料进行双组分注塑制造产品。

(唐伟家)

医疗管用热塑性弹性体

中图分类号: TQ 334 文献标识码: D

TPE 与聚甲醛共注塑

中图分类号: TQ 334 文献标识码: D

据美国 Ticona 公司宣布, 该公司已首次工业化解解决了热塑性弹性体(TPE)与聚甲醛(POM)共注塑问题。

POM 本身具有的润滑性使其难于粘接其他材料, Ticona 公司与 Kraiburg 热塑性弹性体公司共同合作研究开发解决了这个问题。Kraiburg 公司已生产出新型粘接性改性苯乙烯系嵌段共聚物 Thermolast-K, 其可用于双组分注塑时粘接 POM 均聚物和共聚物, 而粘接强度超过 TPE 本身的撕裂强度。应用方向为带密封圈和垫圈的 POM 部件, 可降低组装成本, 也可为带消震和吸声元件的 POM 部件。2001 年初美国 Du Pont 公司也宣布在这方面的突破性进展, 这是该公司与 Pongs & Zahn 国际塑料公司合作结果, 以 Du Pont 公司的改性 POM(Delrin)和改性苯乙烯系 TPE

美国 Teknor Apex 公司新开发 3 个医疗管用热塑性弹性体配混料牌号, 可替代胶乳或增塑剂填充聚氯乙烯(PVC)管。这 3 个牌号是 Monoprene 系列产品的新增产品, 是加氢异戊二烯橡胶与苯乙烯嵌段共聚物。据该公司介绍, 采用热塑性弹性体配混料制备的医疗管具有优良的柔软性和着色性能。

3 个牌号中的 MP1508L1 和 MP 1871 - R 可用于替代胶乳做医用管, 这是由于人们发现一些医务人员和病人对胶乳有过敏反应。据 Teknor Apex 公司介绍, 这种新产品具有下列明显的优点: 透明度高, 不需固化或硫化, 加工容易, 可高速挤出。MP1848 本身具有弹性, 不需加增塑剂, 可替代加增塑剂的 PVC, 透明度和抗扭曲性能与 PVC 相当, 可用于生产医用管和注塑制品。

(唐伟家)