

时秋娜, 张强, 巩彦帅, 等. 裂解 GC-MS 法检验家用小轿车轮胎橡胶[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3989-3992.

SHI Qiuna, ZHANG Qiang, GONG Yanshuai, et al. Determination of rubber in household car tyres by Py/GC-MS[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3989-3992.

裂解 GC-MS 法检验家用小轿车轮胎橡胶*

时秋娜¹ 张强¹ 巩彦帅² 王超³

(1. 河南警察学院, 郑州, 450002; 2. 鹤壁市公安局, 鹤壁, 458031; 3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

摘要 利用优化的裂解气相色谱-质谱法对家用小轿车常用的 16 种不同品牌轮胎胎面和胎侧胶进行检验, 检出丰富的胶料特征裂解产物和添加剂成分. 根据胶料的特征裂解产物, 发现轮胎胎面胶多为天然胶、顺丁胶和丁苯胶的并用胶, 而胎侧胶则为天然胶和顺丁胶的并用胶, 利用检出成分进一步进行分析, 可将不同品牌的轮胎橡胶有效鉴别.

关键词 轮胎橡胶, 裂解气相色谱-质谱法, 交通事故, 聚类分析.

Determination of rubber in household car tyres by Py/GC-MS

SHI Qiuna¹ ZHANG Qiang¹ GONG Yanshuai² WANG Chao³

(1. Henan Police College, Zhengzhou, 450002, China; 2. Hebi Public Security Bureau, Hebi, 458031, China; 3. Shimadzu Global COE for Application & Technical Development, Beijing 100020, China)

Abstract The tread and side glue of 16 different brands of tires commonly used in family cars were tested by optimized pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. Abundant characteristic cracking products and additives were detected. According to the characteristic cracking products of rubber material, it was found that tire tread rubber was mostly a combination of natural rubber(NR), butadiene rubber (BR) and Styrene butadiene rubber(SBR), while tire side rubber was a combination of NR and BR. Further analysis based the tested compounds can effectively identify different brands of tire rubber.

Keywords tire rubber, GC-MS, the traffic accident, clustering analysis.

汽车在给人们生活带来便利的同时, 造成的交通事故数量不断增加, 尤其是交通事故逃逸案件频发, 严重危害了人民群众的生命财产安全. 在交通事故逃逸案件中, 几乎所有事故现场的地面或受害者身上都留有汽车轮胎的痕迹或残留物, 这些痕迹残留物中常常含有因刮擦磕碰而脱落的汽车轮胎橡胶颗粒, 对其进行检验, 可为交通事故逃逸案件中肇事车辆轮胎的溯源及认定提供帮助.

橡胶作为具有可逆形变的弹性高分子聚合物, 常用于制造汽车轮胎和其他橡胶制品. 常见的轮胎橡胶有天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)及它们的改性产品, 轮胎胶料成分多为这三种橡胶的三种或两种并用, 同时根据生产工艺和性能要求不同添加硫化剂、促进剂、防老剂、硬脂酸等各种助剂^[1].

目前, 已见报道用来检验轮胎橡胶的方法有裂解气相色谱-质谱法(Py/GC-MS)^[2-4]、红外光谱法^[5]、热分析法^[6]、X射线荧光光谱法^[7]以及扫描电子显微镜法^[8]等. 红外光谱法操作简单, 样品无需前处理, 分析速度快, 但主要检测橡胶胶料成分, 且无法准确定性; 热分析法所需样品用量较大, 不适用案发现场微量橡胶微粒的检验; X射线荧光光谱和扫描电子显微镜法主要检测轮胎橡胶助剂中无机元素, 检出成分不全面; 裂解气相色谱-质谱法具有分离效率和灵敏度高、样品用量小、分析速度快、信息量大等特点, 成为检验橡胶的重要方法. 现有研究多为轮胎胎面胶的检验分析, 而对轮胎胎侧胶的检验分析鲜见报道.

本文在前期的研究基础上, 进一步优化 Py/GC-MS 分析条件, 并分别对收集到的锦湖、朝阳、固特异、普利司通、米其林等 16 个不同品牌的汽车轮胎橡胶胎面胶、胎内侧胶和胎外侧胶共计 48 个样品进行检验, 比较分析了检成

* 年度河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2019GGJS256), 2020 年度教育部人文社会科学研究青年基金(20YJC820062), 河南警察学院科研项目(HNJY-2020-22)和河南省高等学校重点科研项目计划(22B150004)资助.

分的异同, 以期为公安实践中认定交通肇事车辆提供依据, 为缩小侦查范围提供帮助。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

无水乙醇(分析纯). QP2010Ultra GC-MS Ultra(日本, 岛津公司), PY-3030S 热裂解仪。

1.2 仪器工作条件

GC-MS 条件 色谱柱: SH-Rxi-5sil MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度为 280℃; 分流比 100: 1; 程序升温: 初始温度 80℃ 保留 2 min, 以 20℃·min⁻¹ 升至 280℃, 保留 4 min; 离子源温度 230℃, 接口温度 280℃, 全扫描模式, 质量扫描范围 45—800 amu。

PY 裂解条件 裂解温度 600℃; 裂解时间 12s; 进样口温度 600℃

1.3 实验样品

16 种常见品牌轿车轮胎的胎面胶、胎内侧胶和胎外侧胶共计 48 个样品, 见表 1。

表 1 16 种常见品牌轮胎的橡胶样品

Table 1 Rubber samples of 16 common tire brands

序号	品牌	规格/型号	采集部位
1	朝阳	165-70/R13	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
2	成山	165-65/R13	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
3	邓禄普	235-45/R13	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
4	固特异	225-55/R17	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
5	国风	245-45/R18	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
6	华鲁	215-60/R16	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
7	黄海	165-70/R13	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
8	佳通	195-55/R15	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
9	锦湖	195-60/R15	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
10	乐路驰	165-70/R13	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
11	玲珑	195-55/R15	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
12	马牌	215-60/R16	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
13	米其林	195-60/R15	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
14	普利司通	205-55/R16	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
15	三角	未知	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶
16	双丰	195-55/R15	胎内侧胶、胎面胶、胎外侧胶

(注: 胎内侧胶、胎面胶和胎外侧胶分别用-1、-2、-3表示)

1.4 样品前处理

用棉签蘸取无水乙醇将橡胶样品擦拭干净, 待乙醇挥发后, 切取约 0.1 mg 置于样品杯中待检。

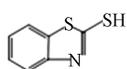
2 结果与讨论

2.1 裂解气相色谱-质谱分析条件的优化

根据前期研究基础^[9], 本实验选择进样量为 0.1 mg、裂解温度 600℃。考察了裂解时间对检验结果的影响, 发现不同裂解时间相同裂解产物的保留时间相对稳定, 但随着裂解时间的增加, 橡胶样品中促进剂、防老剂、增塑剂等物质的裂解产物检出成分明显增加, 为了后续研究需要, 选择裂解时间为 12 s。由于橡胶是难汽化的高分子化合物, 为了改善其裂解产物的色谱行为, 设定初始温度为 80℃, 保留 2 min, 然后以 20℃·min⁻¹ 的速率升至 280℃, 保留 4 min。所有胶料的特征裂解产物在 5 min 之内完全分离, 橡胶助剂检出成分丰富, 且整个分析时间仅需 18 min。

2.2 橡胶样品的检出成分

在 1.2 节的分析条件下, 对所有橡胶样品分别进行裂解气相色谱-质谱法检验, 共检出 25 种成分, 见表 2。其中, 1,3-戊二烯、1,4-二甲基-4-乙炔基环己烯、1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)环己烯、2,5,6-三甲基-1,3,6-庚三烯是天然橡胶(NR)的特征裂解产物^[10], 1,3-丁二烯、4-乙炔基环己烯、环己二烯是顺丁橡胶(BR)的特征裂解产物, 1,3-丁二烯、苯乙烯、甲苯、二甲苯、苯胺、甲基乙炔基苯是丁苯橡胶(SBR)的特征裂解产物^[11]。同时, 检出成分中的苯并噻唑和



是橡胶硫化促进剂二硫化二苯并噻唑的裂解产物, 联苯是增塑剂的裂解产物, 和

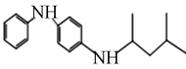
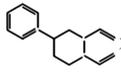
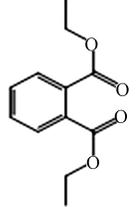
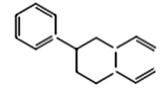
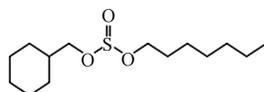
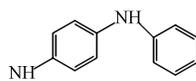
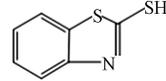
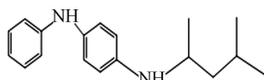

 是防老剂的裂解产物, 、 是偶联剂的裂解产物, 十六烷酸和十八烷酸在橡胶加工过程中主要起软化、增塑和润滑作用.

表 2 橡胶样品的主要检出成分

Table 2 Main detected components of rubber samples

色谱峰编号	保留时间/min	化合物	匹配度/%
1	1.177	1,3-丁二烯	96
2	1.240	1,3-戊二烯	95
3	1.461 1.540	环己二烯	92
4	1.967	甲苯	93
5	2.466	4-乙烯基环己烯	96
6	2.773	二甲苯	96
7	2.982	苯乙烯	93
8	3.674	1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯	94
9	3.958	苯胺	91
10	4.027	甲基乙烯基苯	90
11	4.208	2,5,6-三甲基-1,3,6-庚三烯	93
12	4.427	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯	93
13	5.672	5-苯基-2-戊烯	91
14	6.348	苯并噻唑	98
15	7.180	4-苯基环己烯	89
16	7.424	联苯	93
17	8.759 13.795		91
18	9.295		91
19	9.129		95
20	9.386 11.169		91
21	10.819	十六烷酸	96
22	10.943		96
23	11.022		95
24	11.811	十八烷酸	93
25	12.851		91

2.3 橡胶样品的检验结果分析

2.3.1 橡胶样品的分类

经测试可知,所有胎面胶和样品 1-3、3-1、4-1、7-1、9-1、9-3 中均检出 NR、BR、SBR 的特征裂解产物,为 NR/BR/SBR 三种橡胶的并用胶,11-1、14-3、16-3 中检出 NR、SBR 的特征裂解产物,为 NR/SBR 并用胶,其余所有样品中均检出 NR 和 BR 的特征裂解产物,为 NR/BR 并用胶。因此,根据胶料组成的不同,可将 48 个样品分为 NR/BR/SBR 类, NR/BR 类和 NR/SBR 类三大类。

2.3.2 NR/BR/SBR 类橡胶样品的鉴别

胶料成分为 NR/BR/SBR 并用胶的橡胶样品共有 22 种,包括 16 种胎面胶和 4 种胎内侧胶、2 种胎外侧胶。利用 SPSS 软件以苯乙烯的检出含量为变量进行聚类分析可知,22 个样品共分为六小类。其中裂解产物苯乙烯含量远小于 10% 的有样品 7-1、4-1、1-3、9-1,10% 左右的有 3-1、9-3、16-2,15% 左右的有 4-2、12-2,30% 以上的有 1-2、3-2、5-2,27% 左右的有 6-2、9-2、10-2,其余样品的苯乙烯含量均在 20%—25% 之间,据此可对 NR/BR/SBR 类橡胶进行区分。比较各橡胶样品中的苯乙烯含量发现,胎面胶中的苯乙烯含量普遍较高,均在 20% 以上,说明胎面胶中丁苯橡胶的用量相对较多,个别胎侧胶中虽然也检出了苯乙烯,但含量普遍偏低,均不超过 10%,说明胎侧胶中丁苯橡胶的用量相对较少。这主要是由于丁苯橡胶的很多性能与天然橡胶比较接近,甚至其耐磨、耐热、耐老化及硫化速度较天然橡胶更为优良,用于胎面胶中能够明显提高轮胎的抗湿滑能力,因此,广泛应用于轮胎胎面,而轮胎胎侧主要使用非污染型软乳聚丁苯橡胶。

2.3.3 NR/BR 类橡胶样品的鉴别

胶料成分为 NR/BR 并用胶的橡胶样品共有 23 种,均为胎侧胶。比较各胎侧胶中胶料的特征裂解产物,发现其种类和含量区别不大,无法据此将其有效区分。但比较样品中检出的助剂成分,发现除 2-3、6-3、10-3、11-3、15-1 外,其余样品中均检出有助剂裂解产物,其中 5-3、8-3、10-1、14-1、15-3 仅检出十六烷酸,8-1、13-1、13-3 仅检出硫化促进剂,12-3 仅检出防老剂,6-1 和 16-1 同时检出软脂酸和防老剂,且防老剂含量较高,3-3、4-3、5-1 同时检出软脂酸、硫化促进剂和防老剂三种助剂成分,2-1、7-3 同时检出了硫化促进剂和软脂酸,1-1 还检出有硬脂酸,12-1 检出硫化促进剂和防老剂。因此,可根据检出助剂的种类对其进行区分。

2.3.4 16 种不同品牌轮胎橡胶样品的鉴别

综合 2.3.2、2.3.3 节的分析结果,发现 16 种不同品牌轮胎橡胶的胎面胶、胎内侧胶和胎外侧胶的成分均不完全相同,可据此将其一一区分。这主要是由于不同品牌的轮胎生产配方各不相同,除胶料配比不同外,还会根据生产工艺和轮胎性能添加不同助剂。

3 结论

利用优化后的裂解气相色谱-质谱法对 16 种常见品牌轮胎的胎面胶、胎内侧胶和胎外侧胶分别进行检验,不但检出胶料的特征裂解产物,同时检出丰富的助剂成分。比较检出的胶料特征裂解产物,发现所有轮胎橡胶的胎面胶均为 NR、BR、SBR 三种橡胶的并用胶,个别胎侧胶中虽然也含有 SBR,但用量普遍偏少,可与胎面胶有效区分,同时,依据裂解产物中苯乙烯的含量可将 NR/BR/SBR 三种橡胶并用的胎面胶进一步分类。另外,大部分胎侧胶为 NR、BR 并用胶,利用胶料的特征裂解产物及其含量无法将其有效区分,可利用检出的助剂种类进行鉴别。综合轮胎橡胶的检出成分分析结果发现,不同轮胎橡胶的成分各不相同,可为交通事故逃逸案件现场提取橡胶物证的溯源分析提供依据,为案件办理提供帮助。

参考文献 (References)

- [1] 徐立志. 汽车轮胎橡胶材料概述 [J]. 化学工程与装备, 2016(7): 217-218.
- [2] 李性安, 张成功. 裂解气相色谱-质谱法分析鉴别轮胎胎面胶 [J]. 中国司法鉴定, 2014(3): 27-32.
- [3] 田菲菲, 谢兰桂, 高洁, 等. 热裂解-气相色谱质谱法鉴别药用胶塞胶种 [J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1427-1429.
- [4] 刘冬娴, 赵明明, 贺江南. 裂解气相色谱-质谱法检验汽车轮胎橡胶 [J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(6): 49-52.
- [5] 赵佳根, 张金庄. 傅立叶红外光谱(ATR)法无损检测轮胎橡胶 [J]. 辽宁警专学报, 2009, 11(5): 66-68.
- [6] 王震, 董佳英. 裂解气相色谱-质谱法和热失重法检验轮胎胎面胶成分 [J]. 刑事技术, 2014(4): 14-17.
- [7] 姜红, 范焯, 王嘉庚, 等. X射线荧光光谱法检验橡胶鞋底的研究 [J]. 红外与激光工程, 2017, 46(10): 1023002.
- [8] 刘冬娴, 徐连生, 贺江南. 扫描电镜-X射线能谱法检验汽车轮胎橡胶 [J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(6): 27-30.
- [9] 时秋娜, 刘占芳, 乔婷. 交通事故案件中橡胶物证的检验 [J]. 刑事技术, 2016, 41(5): 420-423.
- [10] 梁悦, 黄茂芳, 曾宗强. 不同制备工艺的天然橡胶裂解色谱-质谱分析 [J]. 热带作物学报, 2011, 32(7): 1364-1371.
- [11] 张红梅. 裂解气相色谱在轮胎用橡胶种类鉴定中的应用 [J]. 轮胎工业, 2012, 32(6): 377-380.