

核磁共振技术分析橡胶制品表面喷霜成分

张文浩¹ 兰英嘉¹ 陆成华² 孙子渊² 陆焕钧³
李晓虹^{*1} 屠迎锋^{*1}

¹(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123) ²(苏州华东橡胶工业有限公司, 苏州 215000)

³(苏州科技大学物理科学与技术学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 苏州 215009)

摘 要 采用扫描电子显微镜(SEM)与能谱仪(EDS)联用技术、定量核磁共振氢谱(Quantitative ¹H NMR)以及二维核磁共振扩散序谱(DOSY)技术,对橡胶制品表面的喷霜成分进行了分析。EDS 测试结果表明,喷霜所含元素为 C、O、S 和 Zn,质量比约为 6:1:1:1。¹H NMR 结合 DOSY 证实喷霜析出物为硬脂酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌(ZDMC)、2-巯基苯并噻唑(MBT)以及橡胶防护蜡,相应各物质的相对质量含量比值为 38.9:31.5:14.4:15.2。按照各物质中 C、O、S 和 Zn 各元素的含量,得到其比值为 5.70:0.44:1.28:1。通过计算得到的各组分含量,可推测出其相应的形成机理。ZnO 和硬脂酸生成硬脂酸锌, TMTD 和 ZnO 在硫化阶段生成 ZDMC。本研究首次将 DOSY 与 ¹H NMR 结合用于橡胶制品表面喷霜混合物的成分分析,为混合物组成分析提供了一种新思路。

关键词 三元乙丙橡胶; 喷霜; 定量核磁共振氢谱; 二维扩散序谱

三元乙丙橡胶(EPDM)是一类新型乙丙橡胶,由乙烯、丙烯和非共轭二烯烃共聚得到,具有较高的撕裂强度、断裂伸长率以及优异的耐氧化和防水性能,广泛应用于防水材料、汽车部件和门封等领域^[1-2]。然而,在生产、储存及使用过程中,EPDM 制品表面通常会产生白色霜状物质,该现象通常被称为喷霜(Blooming)^[3-4]。通常,喷霜是由混炼胶或硫化胶内部的固体或液体成分由于过饱和而迁移至橡胶制品表面所导致,包括添加的石蜡油、硬脂酸、硫化剂、硫化促进剂及硫化过程产生的副产物等^[5-6]。

喷霜现象是橡胶制品在生产及储存过程中遇到的常见问题,严重影响了橡胶产品的外观及性能,甚至会造成成品报废。由于析出过程较慢,喷霜现象经常发生在储存或运输过程中,造成较大的经济损失,因此需要对橡胶表面喷霜成分进行检测并研究其析出机理,从而改进配方以去除喷霜。然而,由于喷霜析出物通常为混合物,成分复杂,分析较困难。近年来,随着仪器分析技术的进步,通过色谱-质谱联用^[7-8]、红外光谱^[9]、元素分析及化学分析等表征方法可对喷霜成分进行分析。张海潮等^[10]使用扫描电子显微镜-能谱仪(Scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)联用技术对 EPDM 橡胶表面的喷霜进行了元素分析,确定其化学成分主要为 *N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺;董彩玉等^[11]使用气相色谱-质谱(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术分析了门窗密封条、橡胶手套、白胶板及轮胎等橡胶制品喷霜析出物的具体成分,发现其主要为 *N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP)、二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDEC)以及石蜡油等。Sharj-Sharifi 等^[12]使用气相色谱法(GC)探究橡胶防护蜡含油量与迁移速度的关系,发现含油量越高,橡胶防护蜡向橡胶表面的迁移速度越快,越容易形成喷霜。Won 等^[13]通过 X 射线光电电子能谱(X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)和 X 射线衍射(X-Ray diffraction, XRD)等表征手段,探究滑石粉在聚丙烯中的迁移特性,发现随着结晶面积增加,无定形区域存在的低分子量滑石粉由于与聚合物没有相互作用而迁移到试样表面,形成喷霜。Zhong 等^[14]通过原子力显微镜-红外光谱(Atomic force microscope-infrared radiation, AFM-IR)原位技术探究抗氧化剂在等规聚丙烯(iPP)与乙烯-辛烯共聚物(POE)共混物中的微观分布,结果表明,抗氧化剂在成型机中处于熔融阶段时容易由

2022-07-06 收稿; 2023-02-09 接受

国家自然科学基金项目(No.22071167)资助。

* Email: lxh83@suda.edu.cn; tuyingfeng@suda.edu.cn

内部迁移到弹性体表面。

上述研究结果说明, 喷霜的成分并非完全相同, 与配方、工艺和原料等均有关系。目前, 对喷霜成分的定量分析(即各组分含量)尚未有报道。若要针对性地解决喷霜问题, 需要建立一种定量分析方法, 解析各类析出成分所占比例。核磁共振氢谱(^1H NMR)技术具有制样简单、精准度高、可定量分析等优点, 广泛应用于各类化合物的结构表征及定量分析中, 但难以应用于未知结构混合物成分和相应含量的分析^[15-18], 近年来, 基于矩阵的核磁共振扩散序谱(Diffusion-ordered spectroscopy, DOSY)方法通过引入扩散系数信息, 可对混合物组分进行分析, 是一种区分混合物的有效表征手段, 在混合物分析中得到了快速发展^[19-20]。本研究将核磁共振定量氢谱(Quantitative proton nuclear magnetic resonance, ^1H NMR)与二维 DOSY 表征技术相结合, 对橡胶表面喷霜成分进行定量分析, 并对其形成机理进行研究。本方法为有效检测橡胶制品表面喷霜成分提供了一种途径。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Quanta 400 FEG 扫描电子显微镜、Axis Ultra HAS 型 X 射线能谱分析仪(捷克 Tescan 公司); Agilent Direct-Drive II 600 MHz 核磁仪器(美国安捷伦公司)。氘代氯仿(CDCl_3 , 分析纯, 江苏氩氟材料科技有限公司)。

EPDM 橡胶喷霜样品由苏州华东橡胶工业有限公司提供, 样品经过 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 硫化, 然后在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 放置一段时间出现喷霜。EPDM 橡胶制品配方中包括: 白炭黑、炭黑、石蜡油、促进剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、促进剂 2-巯基苯并噻唑(MBT)、硫磺(S)、三元乙丙橡胶、氧化锌(ZnO)、硬脂酸和橡胶防护蜡等。

1.2 实验方法

将喷霜试样轻轻刮下, 用导电胶固定在载物台上, 喷金处理后进行 SEM 测试。

收集 EPDM 橡胶软管制品表面的喷霜, 放入核磁管中, 以 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标进行测定, 喷霜样品浓度为 10 mg/mL 。

2 结果与讨论

2.1 形貌与元素分析

图 1 是橡胶软管表面喷霜的 SEM 图。由图 1A 可见, 喷霜样品的微观形貌表面平整, 呈片状结构, 与典型的橡胶表面喷霜结构相似^[21]。通过能谱仪(EDS-mapping)对喷霜进行元素及含量分析, 如图 1B 所示, 其主要含有 C、O、S 和 Zn 元素, 相应质量比例约为 6:1:1:1。由于 S 和 Zn 的含量较高, 而 ZnO 为无机填料, 本身不具备迁移能力, 说明喷霜成分中含有较多硫化剂及锌盐。

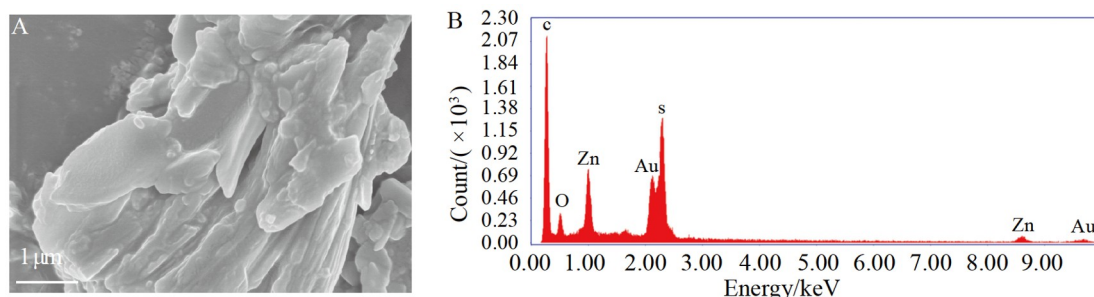


图1 橡胶软管喷霜析出物的表面形貌扫描电子显微镜图(A)及能谱曲线(B)

Fig.1 Scanning electron microscopy image of surface morphology (A) and energy dispersion spectroscopy pattern (B) of hose blooming

尽管橡胶配方中不含有锌盐, 但添加的 ZnO 在硫化过程中与硬脂酸发生反应生成硬脂酸锌, 其反应方程式如图 2 所示。

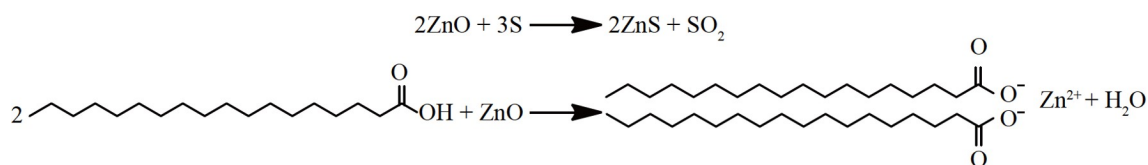


图2 硫化活性剂硬脂酸与氧化锌的反应方程式

Fig.2 Reaction of vulcanizing active stearic acid with zinc oxide

此外,促进剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)在加热过程中会发生分解生成自由基,促进橡胶的硫化,其自身可从橡胶中夺氢,生成二甲基二硫代氨基甲酸,并进一步与 ZnO 反应,最终生成双(二甲基二硫代氨基甲酸)锌(ZDMC)。其反应方程式如图3所示。

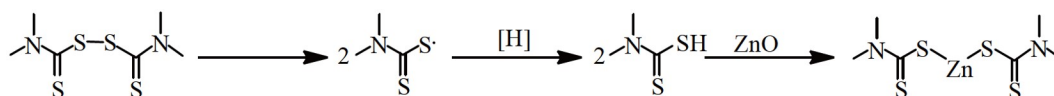


图3 二硫化四甲基秋兰姆在硫化过程中发生的反应方程式

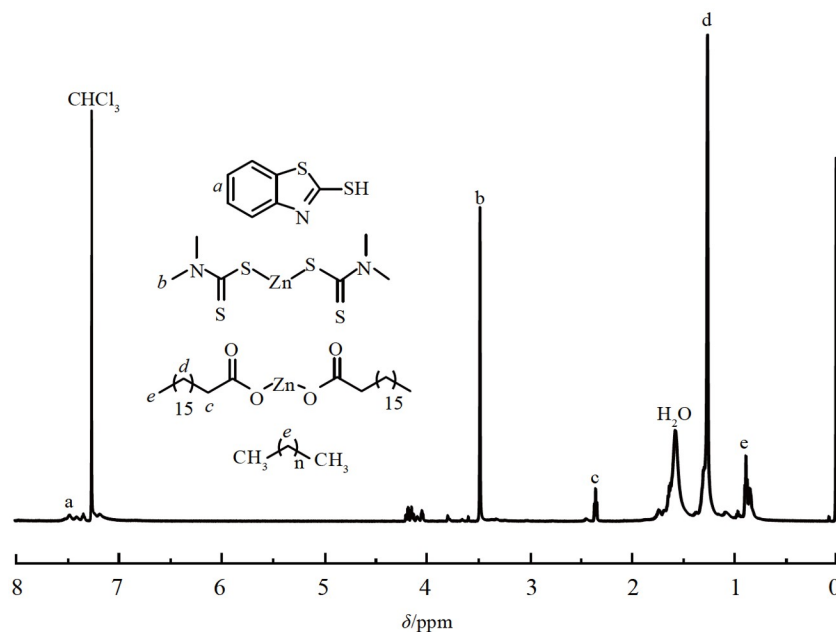
Fig.3 Chemical reaction of tetramethylthiuram disulfide during vulcanization

体系中添加的 ZnO 摩尔量远大于硬脂酸的量,可认为硬脂酸基本反应完全并形成硬脂酸锌。硬脂酸锌可提高 TMTD 和 MBT 等硫化促进剂的活性,由此缩短硫化时间,降低硫化温度。由于 EPDM 橡胶是非极性橡胶,硬脂酸锌和 ZDMC 等盐类物质在其中的溶解度较小,导致喷霜中含有锌盐成分。

通过 EDS-mapping 测试得到的是定性或半定量结果,不能分析其余的析出物质^[22-23],因此,需要发展其它方法对橡胶喷霜进行分析。

2.2 ¹H NMR分析

为实现对橡胶表面喷霜样品成分的定量检测,采用¹H NMR 技术进行分析。图4为喷霜样品在氘代氯仿溶液中的¹H NMR 图,其中的峰较复杂,并且相应积分值的比值并非整数,说明体系很可能由混合物构成^[24]。通过化学位移值可对各峰进行粗略的归属。其中,化学位移 7.36 ppm 附近的小峰归属于芳香环上的氢,来自硫化促进剂 MBT(H_a)^[25]; 化学位移 3.46 ppm 处的信号峰通常为与氧或氮相连的甲基或

图4 喷霜析出物样品的定量核磁共振氢谱(¹H NMR),溶剂为 CDCl₃Fig.4 Quantitative proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectrum of hose blooming. Solvent is CDCl₃

亚甲基的峰,可能来自促进剂 ZDMC(H_b)^[26];化学位移 2.33 ppm 处的峰为与羰基相邻的亚甲基($COCH_2$)的信号峰(H_c),可归属于硬脂酸锌;1.24 ppm 处的峰为与碳相连的亚甲基(CH_2)的信号峰(H_d),可能来自硬脂酸锌、石蜡油或橡胶防护蜡;0.87 ppm 处的峰为与碳相连的甲基(CH_3)的信号峰(H_e)。

但是上述通过化学位移值对相应结构进行的归属比较粗糙,尚需通过其它方法进一步验证。

2.3 DOSY分析

通过 DOSY 分析可以得到试样在溶液中的表观扩散系数(D)^[27]。在稀溶液条件下,样品基本不具有浓度依赖性,因此 D 可认为等于其真实扩散系数(D_0)。通过公式(1),即斯托克斯-爱因斯坦方程(Stokes-Einstein equation)可推导出相应物质的流体力学半径(R_h)^[28-29]:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (1)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为溶剂的粘度。由于化合物的分子量通常与其流体力学半径成正比,因此,分子量小的样品其扩散系数通常较大,而分子量大的样品则扩散系数较小。

DOSY 中最常用的是 1H -DOSY,因为质子(1H)具有较大的磁旋比,天然丰度高、信号强。当溶液中存在具有不同扩散系数的多个样品时,由于同一样品上的质子具有相近的扩散系数,因此可通过扩散系数的不同对混合样品中具有不同化学位移的质子信号进行分离、归属及表征。Giubertoni 等^[30]开发了红外扩散有序光谱技术(IR-DOSY),可对小分子进行高效识别和分离;Deng 等^[31]合成了冠醚大环,通过 DOSY 表征确定大环分子成功合成;Bakkour 等^[32]合成了三嵌段共聚物,并运用 DOSY 技术准确测量了两亲共聚物溶液的临界胶束浓度。

鉴于喷雾样品很可能是混合物,通过 DOSY 对其溶液进行测试,结果如图 5 所示。其中,化学位移在 0.87、1.24 和 2.33 ppm 处的 3 个峰具有类似的扩散系数 $6.89 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (图 5 蓝线),并且与硬脂酸锌样品在氯仿中的扩散系数($6.54 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)接近,因此可归属于硬脂酸锌的相应信号。化学位移在 3.46 ppm 处峰的扩散系数为 $10.81 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (图 5 红线),没有与其相近扩散系数的峰,说明化合物中不存在其它的质子,对照配方表,其应来源于 ZDMC。由于 ZDMC 的分子量略小于硬脂酸锌的分子量,因此测试得到的扩散系数略小于硬脂酸锌的扩散系数,与实验值相符。

化学位移在 0.87 ppm 处的甲基峰的扩散系数为 $2.84 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (图 5 绿线),比硬脂酸锌小,说明来自具有较高分子量的橡胶防护蜡(碳数 20~60,包含直链烷烃和支链烷烃)。由于橡胶防护蜡中亚甲基的

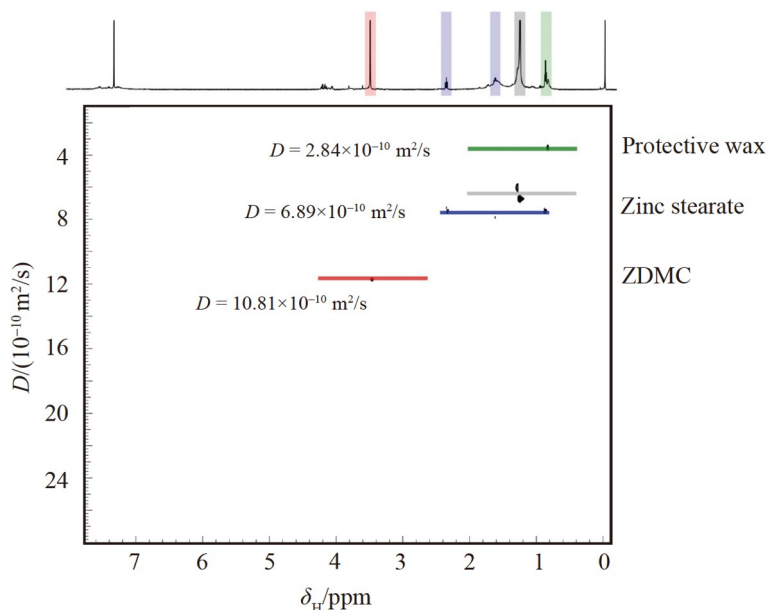


图5 喷雾析出物的核磁共振扩散序谱(DOSY)图谱

Fig.5 Two-dimensional diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) spectrum of blooming

化学位移与硬脂酸锌中的亚甲基在 1.24 ppm 处重合,并且两者信号均较强,导致扩散图谱互相影响融合,使得亚甲基峰的扩散系数处于橡胶防护蜡与硬脂酸锌中间。

促进剂 MBT 的峰太弱,并且受到氯仿峰的压制,在 DOSY 中没有检测到信号。

结合 DOSY 与 ^1H NMR 可对混合物峰更准确地进行归属,主要的峰分别来源硬脂酸锌、ZDMC、MBT 和橡胶防护蜡,其相应结构见图 4,即 ^1H NMR 图。由于橡胶防护蜡是混合物,因此以通式表示。

2.4 喷霜析出物各组分含量分析

根据 ^1H NMR 中对应于上述 4 种物质的各个峰的积分值,可计算得出相应基团的摩尔比,并可由分子量计算出其在喷霜中的质量比。橡胶防护蜡为混合物,难以得出其相应的摩尔数,但可由相应的甲基和亚甲基的积分,近似得出相应基团的摩尔数。由于硬脂酸锌的羰基相邻的亚甲基、ZDMC 的甲基和 MBT 的芳香环上的质子氢基本不受干扰,因此,根据公式(2)可以算出析出物质的摩尔比。

$$n_1:n_2:n_3:n_4:n_5 = (I_1/4):(I_2/12):(I_3/4):(I_4/3-I_1/2):(I_5/2-I_1\times 15/2) \quad (2)$$

其中, n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 和 n_5 分别为硬脂酸锌、ZDMC、MBT、橡胶防护蜡上甲基和亚甲基的相对摩尔数; I_1 、 I_2 、 I_3 、 I_4 和 I_5 分别是相应的羰基相邻的亚甲基($\delta=2.33$ ppm)、甲基($\delta=3.46$ ppm)、芳香环($\delta=7.30\sim 7.46$ ppm)、甲基($\delta=0.87$ ppm)和亚甲基($\delta=1.24$ ppm)上的氢的积分值。

由相应积分面积比值计算得到 $n_1:n_2:n_3:n_4:n_5=1.00:1.67:1.39:4.51:12.92$ 。由相应物质的摩尔数乘以相应的摩尔质量,根据公式(3)即可得到各组分在喷霜中的质量含量:

$$m_1:m_2:m_3:m_4 = (n_1\times M_1):(n_2\times M_2):(n_3\times M_3):(n_4\times 15.0 + n_5\times 14.0) \quad (3)$$

其中, m_1 、 m_2 、 m_3 和 m_4 分别为硬脂酸锌、ZDMC、MBT 和橡胶防护蜡的相对质量分数, M_1 、 M_2 和 M_3 分别为硬脂酸锌、ZDMC 和 MBT 的分子量(632.30、305.84 和 167.25 Da), 15.0 和 14.0 为甲基和亚甲基的摩尔质量。

通过计算,得到硬脂酸锌、ZDMC、MBT 和橡胶防护蜡的相对质量含量为 38.9:31.5:14.4:15.2。通过相对质量含量比值可算得每种化合物中各元素的占比,相同元素的质量分数相加,即可得到 C、O、S 和 Zn 的比值为 5.70:0.44:1.28:1,与 SEM 中通过能谱仪得到的四种元素的比值(6:1:1:1)大致吻合,验证了核磁共振方法的准确性。

2.5 喷霜来源机制分析

基于上述结果,可推测橡胶样品的表面喷霜产生过程。ZnO 在体系中难溶,为了提高其溶解度促进硫化效率,ZnO 首先与 S 反应生成 ZnS,反应生成的 ZnS 与硬脂酸反应生成硬脂酸锌;硫化促进剂 TMTD 在硫化过程中分解产生自由基,加速硫化过程,产生的自由基从橡胶中夺氢生成二甲基二硫代氨基甲酸中间体,由于中间体无法稳定存在,随后与过量的 ZnO 反应后生成双(二甲基二硫代氨基甲酸)锌(ZDMC),根据文献[33-34]报道,反应生成的 ZDMC 与 TMTD 和 ZnO 的比例没有关系。在硫化过程的高温下,硬脂酸锌、ZDMC、MBT 以及橡胶防护蜡溶解在 EPDM 橡胶中。冷却后,上述物质在橡胶中的溶解度降低,达到过饱和,因此在存储及运输过程中,逐渐向橡胶表面迁移析出,形成喷霜。

3 结论

通过 ^1H NMR 与 DOSY 相结合,分析了 EPDM 橡胶表面喷霜的成分,结果表明,其包含硬脂酸锌、ZDMC、MBT 和橡胶防护蜡,并由此推测了喷霜的析出机理。本研究有助于加深对喷霜混合物组成及其形成过程的认识,更好地解决喷霜问题。

References

- [1] CHEN Long. China Elastomerics, 2020, 30(6): 7-11.
陈龙. 弹性体, 2020, 30(6): 7-11.
- [2] YANG Yong-Qing, MA Xiang-Yu, WANG Xiao-Long. China Powder Sci. Technol., 2021, 27(2): 87-95.
杨永清, 马翔宇, 王小龙. 中国粉体技术, 2021, 27(2): 87-95.
- [3] LIU Yang. China Elastomerics, 2016, 26(1): 77-81.
刘洋. 弹性体, 2016, 26(1): 77-81.

- [4] MA Hai-Rui, LIU Xin-Liang. *J. Rocket Propul.*, 2009, 35(6): 41-46.
马海瑞, 刘新良. 火箭推进, 2009, 35(6): 41-46.
- [5] GAO Yang, ZHANG Jin, TANG Zhi-Min. *China Rubber Ind.*, 2022, 69(3): 222-227.
高杨, 张进, 唐志民. 橡胶工业, 2022, 69(3): 222-227.
- [6] MA De-Long, ZHAO Hong-Xia, CUI Ting-Ting, LI Yun-Feng. *Tire Ind.*, 2022, 42(6): 351-356.
马德龙, 赵红霞, 崔亭亭, 李云峰. 轮胎工业, 2022, 42(6): 351-356.
- [7] LI Hai-Yan, LI Shu-Juan. *Rubber Sci. Technol.*, 2014, 12(2): 46-48.
李海燕, 李淑娟. 橡胶科技, 2014, 12(2): 46-48.
- [8] CHEN Jian-Jun, ZHAO Rui-Qing, XU Kai. *China Rubber Ind.*, 2021, 68(1): 63-65.
陈建军, 赵瑞青, 徐凯. 橡胶工业, 2021, 68(1): 63-65.
- [9] SHEN Shen-Ji. *Spec. Purp. Rubber Prod.*, 1982, (2): 48-52.
沈申基. 特种橡胶制品, 1982, (2): 48-52.
- [10] ZHANG Hai-Chao, XU Yao-Dong, ZHANG Xiu-E, CHEN Jin-Yang. *China Rubber Ind.*, 2016, 10(63): 623-625.
张海潮, 许耀东, 张秀娥, 陈晋阳. 橡胶工业, 2016, 10(63): 623-625.
- [11] DONG Cai-Yu, ZHU Kai, LV Jia-Ping, CANG Fei-Fei. *Rubber Sci. Technol.*, 2016, 14 (2): 44-47.
董彩玉, 朱凯, 吕佳萍, 苍飞飞. 橡胶科技, 2016, 14(2): 44-47.
- [12] SHARJ-SHARIFI M, TAGHVAEI-GANJALI S, MOTIEE F. *J. Polym. Res.*, 2020, 23: 111-124.
- [13] WON J S, LEE J M, LEE P G, CHOI H Y, KWAK T J, LEE S G. *J. Mater. Sci.*, 2022, 57(2): 1489-1505.
- [14] ZHONG Z, PENG L, SU J, LUO Z, HAN C C, HUANG X, SU Z. *Soft Matter*, 2022, 18(45): 8605-8612.
- [15] DENG Zhi-Wei, LI Jing, XU Mei-Feng, LIU Peng, GENG Zhu-Feng. *J. Instrum. Anal.*, 2012, 31(9): 1081-1088.
邓志威, 李璟, 许美凤, 刘鹏, 耿珠峰. 分析测试学报, 2012, 31(9): 1081-1088.
- [16] CHEN Xiao-Li, LYU Wei, SU Qiu-Cheng, FU Juan, MO Jia-Mei, LIU Qi-Ying. *Chin. J. Magn. Reson.*, 2021, 38(2): 277-290.
陈晓丽, 吕薇, 苏秋成, 付娟, 莫家媚, 刘琪英. 波谱学杂志, 2021, 38(2): 277-290.
- [17] PAN Jian-Yang, ZHAO Fang, LI Wen-Zhu, QU Hai-Bin. *China J. Chin. Mater. Med.*, 2022, 47(3): 569-574.
潘坚扬, 赵芳, 李文竹, 瞿海斌. 中国中药杂志, 2022, 47(3): 569-574.
- [18] ZHAO Y, GAO L, LU H, LI X, TU Y, CHANG T. *Polymer*, 2022, 213: 123202.
- [19] YOU Y L, LI F F, WANG N, WANG S Q. *Molecules*, 2021, 26(6): 1751.
- [20] ZHAN H, HAO M, FENG Y, CAO S, NI Z, HUANG Y, CHEN Z. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(3): 1073-1080.
- [21] LI Ang. *Spec. Purp. Rubber Prod.*, 2006, 27(5): 49-50.
李昂. 特种橡胶制品, 2006, 27(5): 49-50.
- [22] TIAN Yi-Wei, CHEN Shao-Kai, MIAO Zhuang, CHANG Lu, HU Tao-Tao. *J. Xi'an Univ. Art. Sci. (Nat. Sci. Ed.)*, 2010, 13(3): 83-86.
田弋伟, 陈绍楷, 苗壮, 常璐, 胡涛涛. 西安文理学院学报:自然科学版, 2010, 13(3): 83-86.
- [23] SUN Feng, XU Hui-Pan, WANG Ruo-Su, TONG Yang-Yang, KANG Ning-Wu, AI Jian. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2022, 50(3): 465-471.
孙凤, 许惠攀, 王若苏, 同杨阳, 康宁武, 艾健. 分析化学, 2022, 50(3): 465-471.
- [24] MONDIN A, BOGIALLI S, VENZO A, FAVARO G, BADOCCO D, PASTORE P. *Chemosphere*, 2014, 95: 379-386.
- [25] YAN H, HUANG Z, CHEN M, LI C, CHEN Y, GAO M, LEI A. *Org. Biomol. Chem.*, 2017, 15(39): 8276-8279.
- [26] NAGY E M, SITRAN S, MONTOPOLI M, FAVARO M, MARCHIÒ L, CAPARROTTA L, FREGONA D. *J. Inorg. Biochem.*, 2012, 117: 131-139.
- [27] PREGOSIN P S. *Magn. Reson. Chem.*, 2017, 55(5): 405-413.
- [28] MALLOL R, RODRÍGUEZ M A, HERAS M, VINAIXA M, PLANA N, MASANA L, MORRIS G A, CORREIG X. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, 402(7): 2407-2415.
- [29] GUO C, YARGER J L. *Magn. Reson. Chem.*, 2018, 56(11): 1074-1082.
- [30] GIUBERTONI G, ROMBOUTS G, CAPORALETTI F, DEBLAIS A, DIEST R V, REEK N. H, BONN D, WOUTERSEN S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022: e202213424.
- [31] DENG H, GONG G, LV S, CHEN Y, ZHAO Q, LIU S, CHEN S, WANG L. *Org. Chem. Front.*, 2022, 10(2): 317-326.
- [32] BAKKOUR Y, DARCOS V, LI S, COUDANE J. *Polym. Chem.*, 2012, 3(8): 2006.
- [33] KRUGER F W H, MCGILL W J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 45(9): 1545-1556.
- [34] NIEUWENHUIZEN P J, VAN DUIN M, HAASNOOT J G, REEDIJK J, MCGILL W J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 73(7): 1247-1257.

Application of Nuclear Magnetic Resonance Technology in Component Analysis of Blooming on Rubber Product Surface

ZHANG Wen-Hao¹, LAN Ying-Jia¹, LU Cheng-Hua², SUN Zi-Yuan², LU Huan-Jun³,
LI Xiao-Hong^{*1}, TU Ying-Feng^{*1}

¹(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,
Soochow University, Suzhou 215123, China)

²(Su Zhou Hua Dong Rubber Industrial CO., Ltd., Suzhou 215000, China)

³(Jiangsu Key Laboratory for Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of
Physical Science and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy spectrometry (EDS), quantitative proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and two-dimensional diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) techniques were applied to analyze the composition of blooming. The EDS results indicated that the elements in the blooming were carbon, oxygen, sulfur and zinc with the mass ratio of 6:1:1:1. Quantitative ¹H NMR combined with DOSY strongly convinced that the main precipitates of the blooming were zinc stearate, zinc dimethyl dithiocarbamate (ZDMC), 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and rubber protective wax. Their corresponding mass content ratio was 38.9% : 31.5% : 14.4% : 15.2%, based on which the content ratio of element C, O, S and Zn was estimated as 5.70 : 0.44 : 1.28 : 1. Then the possible formation mechanism of blooming was proposed. ZnO reacted with S to form ZnS, followed by the reaction of ZnS and stearic acid to generate zinc stearate. Moreover, tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) could react with ZnO to produce ZDMC during the vulcanization stage. The DOSY and quantitative ¹H NMR spectroscopy were used together for the first time to analyze the components of blooming mixture on the surface of rubber products, which opened a new avenue to analyze unknown mixtures.

Keywords Ethylene-propylene-diene rubber; Blooming; Quantitative proton nuclear magnetic resonance; Two-dimensional diffusion-ordered spectroscopy

(Received 2022-07-06; accepted 2023-02-09)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22071167).