

差示扫描量热法测定防老剂4020的纯度

顾 瑛, 胡祥伟, 郦 坚, 王丹灵

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:研究差示扫描量热(DSC)法测定防老剂4020的纯度。确定的测试条件如下:取样量 2~3 mg, 升温速率 0.7 °C · min⁻¹, 保护气体流速 20~40 mL · min⁻¹。试验结果表明DSC法测定防老剂4020的纯度与常规气相色谱法测定值很接近, 同时该方法操作简单、用时短, 对环境友好。

关键词:差示扫描量热法; 防老剂4020; 纯度; 气相色谱法

中图分类号:O657; TQ330.38⁺²

文献标志码:B

文章编号:1006-8171(2021)02-0124-03

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.02.0124



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

防老剂4020属于对苯二胺类防老剂,耐臭氧老化和耐屈挠龟裂老化性能优良,对热、氧、光也有较好的防护作用,同时对铜和锰等有害金属离子具有抑制或钝化的作用,是可延长橡胶制品使用寿命的重要防老剂^[1]。防老剂4020的纯度通常按照GB/T 21841—2019采用气相色谱(GC)法测定,采用二氯甲烷溶解,面积归一法定量。使用面积归一法的前提是被测物中所有的组分都出峰并被检测出来,必须校正所有的峰,然而未知物色谱峰面积校正因子难以确定。

差示扫描量热(DSC)法测定有机物纯度在国外已经被广泛应用,在国内医药行业研究中也大量采用,但未见以其测定防老剂4020纯度的报道。对于纯度在98%以上的物质,DSC法测试数据准确可靠,当纯度接近99%时,测定误差可以控制在±0.1%以内,较常规方法测定结果更精确^[2-3],且对环境友好。

本工作研究DSC法测定防老剂4020的纯度,并与GC法测定结果进行对比。

1 实验

1.1 材料和试剂

防老剂4020, 1[#]—4[#]样品分别为国内4家公司产品;二氯甲烷(色谱纯),上海阿拉丁生化科技股

份有限公司产品。

1.2 测定原理

DSC法测定防老剂4020纯度的依据为Vant's Hoff低共熔体系熔点降低定律^[4-5]。低共熔体系的熔融过程受杂质的影响,随着杂质含量的增大,物质熔融过程变得容易,熔程变宽。Vant's Hoff公式如下:

$$T_m = T_0 - \frac{RT_0^2 X}{\Delta H} \quad (1)$$

式中: T_m 为样品熔点,°C; T_0 为纯品熔点,°C; R 为气体常数,8.314 J · (mol · K)⁻¹; X 为样品中杂质质量分数; ΔH 为样品的熔融热焓, J · mol⁻¹。

T_m 和 ΔH 可以通过样品的DSC峰求出,而 T_m 很难准确测定,需引入熔融因子(F):

$$F = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_s} = \frac{A_i}{A} \quad (2)$$

式中: T_s 为样品的瞬时温度,°C; A_i 为样品在熔融温度为 T_s 时的熔融峰面积; A 为样品熔融峰总面积。

将式(1)带入式(2),得到:

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 X}{\Delta H F} \quad (3)$$

外推可求出 $1/F=0$ 时的 T_0 ,直线斜率(k)为 $RT_0^2 X/\Delta H$,由 k 可求出 X ,进而得到样品的纯度。

1.3 测试仪器

DSC1型DSC仪、40 μL铝坩埚和AB135-S型天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品;带FID检测器的Trace GC Ultra型GC仪,美国赛默飞世尔科技公司产品;UA5-30M-0.25F型甲基硅氧烷毛细管色谱

作者简介:顾瑛(1987—),女,浙江杭州人,中策橡胶集团有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎材料化学分析检测工作。

E-mail:gu476347882@126.com

柱,日本Frontier Laboratories公司产品;10 μL 进样针,美国安捷伦公司产品。

1.4 测定方法

(1) DSC法。称取2~3 mg样品放入坩埚,放置时尽量将样品平铺在坩埚底部并压紧,盖盖密封,设置仪器升温速率为 $0.7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,初始温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,终温为 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,氮气流速为 $20\sim 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) GC法测定参考GB/T 21841—2019。

2 结果与讨论

2.1 仪器标定

用DSC仪厂家提供的标准钢(ME-119442)对仪器的温度和热焓进行标定,所得DSC曲线如图1所示。

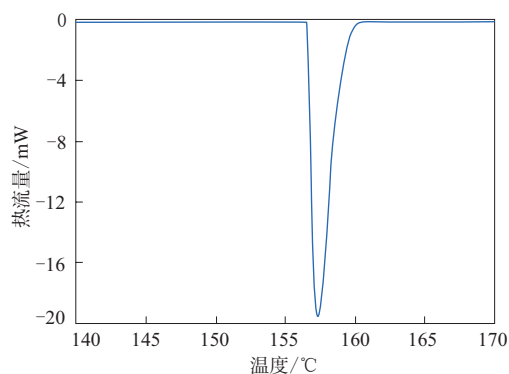


图1 标准钢的DSC曲线

所测标准钢的起始熔融温度即为其熔点,即标准钢熔点为 $156.51\text{ }^{\circ}\text{C}$,热焓为 $28.42\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,与标准值基本一致^[6],表明仪器处于正常状态。

2.2 测试条件确定

有研究表明^[4-7],取样量太小或太大都会降低测定结果的准确性。取样量太大不易达到热平衡,而取样量太小受外界影响产生的误差较大。结合文献及自身试验测定结果,确定试验取样量为2~3 mg。

样品的升温速率是影响测定结果准确性的重要因素,升温过程中样品存在温度梯度,造成测量温度与实际温度存在差异。升温速率过大,易导致样品内部温度分布不均匀,不宜保持热力学平衡状态,峰型变宽;较小的升温速率有利于提高测定的准确性,但耗时较长。参照ASTM E928—

2019中的升温速率($0.3\sim 0.7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),确定试验的升温速率为 $0.7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

保护气体的主要作用是消除样品加热过程中产生的有害气体,对试验结果影响不大,一般推荐保护气体流速为 $20\sim 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.3 DSC法测定结果

称取3[#]防老剂4020 2.27 mg,按照DSC法进行纯度测定,得到DSC曲线如图2所示。

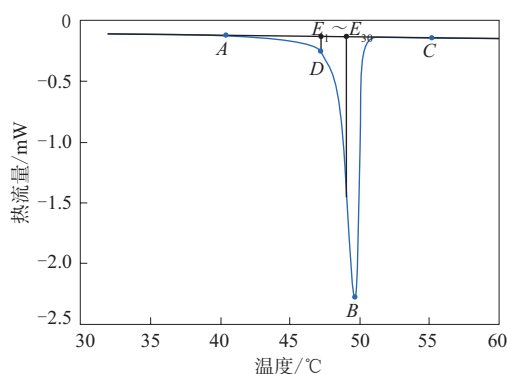


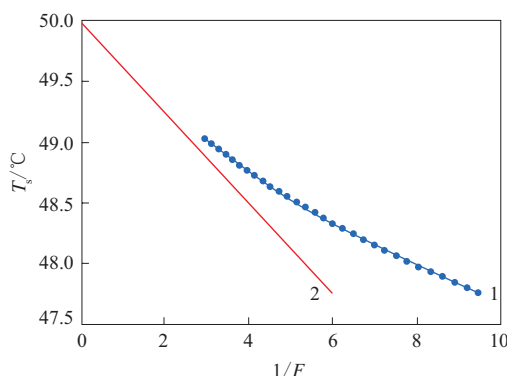
图2 防老剂4020纯度测定的DSC曲线

利用DSC设备自带纯度数据分析软件进行分析,在DSC峰中样品熔融10%~50%的面积之中选取30个温度点($E_1\sim E_{30}$),求出 F 。以 E_1 点为例, E_1 点的熔融峰面积为 S_{ADE_1} ,熔融峰全面积为 S_{ABC} ,则

$$F = \frac{A_1}{A} = \frac{S_{ADE_1}}{S_{ABC}}$$

将有效计算置信度设为95%,得到 T_s 与 $1/F$ 的关系曲线,如图3所示。

由图3可观察到 T_s 与 $1/F$ 的关系曲线并非直线而是有弧度的曲线。为了消除偏离,仪器利用Vant's Hoff非线性方程对曲线进行校正。最后



1—试验值;2—仪器二次拟合曲线。

图3 T_s 与 $1/F$ 的关系曲线

得到3#防老剂4020杂质质量分数为0.013,纯度为98.7%。

2.4 两种测定方法的比较

利用GC法对4个防老剂4020样品的纯度进行测定,并与DSC法测定结果进行比对,结果见表1。

表1 DSC与GC法测定防老剂4020纯度的结果对比 %

样品编号	DSC法			GC法		
	1	2	平均值	1	2	平均值
1 [#]	98.6	98.6	98.6	98.6	98.7	98.7
2 [#]	97.6	97.8	97.7	97.8	97.7	97.8
3 [#]	98.7	98.8	98.8	99.0	98.8	98.9
4 [#]	99.1	99.0	99.1	99.2	99.0	99.1

由表1可见,利用DSC法测定的防老剂4020的纯度与GC法测定结果很接近。这表明DSC法测定结果是可靠的,误差较小,且重复性好。

3 结语

DSC法测定防老剂4020的纯度与GC法测定结果很接近,完全可以替代常规检测方法。同时

DSC法不需要消耗其他化学试剂,仅依赖于样品的物理化学性质测量固体相变热效应,直接测量杂质总量而无需分离,被测体系中不引入额外杂质,保证了纯度测定的准确性,检测时间短、操作简单、对环境友好。

参考文献:

- [1] 高杨,张进,李锋伟,等.防老剂挥发性及其轮胎胶料气味的研究[J].橡胶工业,2019,66(10):744-749.
- [2] 马康,苏福海,王海峰,等.有机物纯度标准物质定值技术研究进展[J].分析测试学报,2013,32(7):901-908.
- [3] 陈炫廷,沈本贤,黄婉利,等.差示扫描量热法评定不溶性硫黄热稳定性[J].轮胎工业,2016,36(4):250-253.
- [4] 王海琳,付树人.差示扫描量热法(DSC)测定有机化合物纯度[J].广州化工,1989(1):30-33.
- [5] 高家敏.差示扫描量热法测定化学对照品纯度的应用研究[D].北京:中国药品生物制品检定所,2010.
- [6] 陆立明.热分析应用基础[M].上海:东华大学出版社,2010.
- [7] 纪雷,王岩,王英杰,等.差热分析法测定化工品、药品纯度[J].化学分析计量,2001,10(6):23-24.

收稿日期:2020-09-03

Determination of Purity of Antioxidant 4020 by DSC Method

GU Ying, HU Xiangwei, LI Jian, WANG Danling

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Determination of the purity of antioxidant 4020 by differential scanning calorimetry (DSC) method was studied. The test conditions were as follows: sample weight 2~3 mg, heating rate 0.7 °C · min⁻¹, and protective gas flow rate 20~40 mL · min⁻¹. The test results showed that the purity of antioxidant 4020 measured by DSC method was very closed to the values of conventional gas chromatography (GC) method. At the same time, this DSC method was simple to operate, short in time and environmentally friendly.

Key words: DSC method; antioxidant 4020; purity; GC method

创新引领 为橡胶行业高质量发展提供 高品质骨架材料

江苏兴达钢帘线股份有限公司(以下简称江苏兴达)创办于1987年,1992年进入子午线轮胎用骨架材料行业,2006年12月21日在香港联交所上市,现已成为国内橡胶骨架材料行业主导供应商。

自创办以来,江苏兴达始终坚持科技兴企,截至目前,公司共拥有国家有效授权专利352项,其中发明专利68项,共申请PCT(Patent Cooperation Treaty)国际专利16项。兴达商标在118个国家和

地区成功注册,兴达品牌是“江苏省重点培育和发展的国际知名品牌”。公司主导了国家标准GB/T 11181—2016《子午线轮胎用钢帘线》和国家标准ISO 23717《橡胶软管增强用钢丝》的修订,参与了国家标准GB/T 11182—2017《橡胶软管增强用钢丝》和国家标准ISO 17832:2018《子午线轮胎用钢帘线》的修订。公司科研项目曾获得“国家科技进步二等奖”“江苏省企业技术创新奖”等奖项,企业先后获得“国家火炬计划重点高新技术企业”“国家知识产权示范企业”“江苏省质量奖”“江苏省