

硫化胶中防老剂的定性和定量分析

李晨晨, 刘丽, 黄义钢, 郭丽丽, 高学腾, 刘树峰

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要:采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪和提取特征离子的方法对硫化胶中的防老剂进行定性和定量分析。使用高效液相色谱仪对防老剂RD中二聚体和三聚体含量进行测定;采用手动剪样的制样方法,通过超声提取硫化胶中的防老剂,防老剂RD和防老剂4020的提取率分别为73.3%和76.1%,防老剂定量标准曲线的线性关系良好,线性相关因数均大于0.999,防老剂RD和防老剂4020的定量测定相对标准偏差分别为0.58%和1.70%,方法重复性良好;使用已知样品对防老剂定性和定量方法进行验证,结果表明该方法可以进行硫化胶中防老剂的定性和定量分析。

关键词:硫化胶;防老剂RD;防老剂4020;二聚体;定性分析;定量分析;GC-MS联用仪

中图分类号:TQ330.38⁺²

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)03-0184-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.03.0184



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶制品在加工、储存和使用过程中,在热、氧、臭氧、变价金属离子、应力、光和高能射线等多种因素的作用下,会出现变软发粘、变硬发脆或龟裂现象,各项物理性能降低,使用价值丧失,甚至会对人们生命财产安全造成重大危害。适当选择和使用防老剂可使橡胶制品的使用寿命延长2~4倍,因此可以通过添加防老剂来提高橡胶制品的耐老化性能,从而延长其贮存时间和使用寿命^[1-3]。

防老剂RD(TMQ)是一种喹啉类防老剂,化学名称为2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体,有效成分为喹啉单体(TMDQ)的二、三、四聚体,其二聚体对胶料耐热和耐屈挠龟裂性能最有利,广泛应用于天然橡胶及各种合成橡胶中,对热氧老化的防护效果好,对金属催化氧化的抑制能力很强,对胶料的加工性能、硫化特性及硫化胶的物理性能没有不良影响,并且毒性小,胶料具有优良的耐热老化性能。

防老剂4020(6PPD)是一种对苯二胺类防老剂,化学名称为N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺,对臭氧龟裂和屈挠疲劳老化的防护作用优良,对热、氧和铜、锰等有害金属也有较好的防护作用。防老剂4020是目前子午线轮胎中的常用

防老剂。

气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪兼具气相色谱对混合物的高效分离能力和质谱对纯化合物的准确鉴定能力,集快速分离与定性、定量分析于一体^[4]。高效液相色谱(HPLC)是常用的化学分析手段,根据色谱峰位置和峰面积可以定性分析防老剂的组分^[5-7]。本工作采用GC-MS联用仪和提取特征离子的方法对硫化胶中的防老剂进行定性和定量分析,以期为橡胶制品企业鉴别防老剂种类提供思路。

1 实验

1.1 原材料

丁苯橡胶,牌号SOL5251H,锦湖石化有限公司产品;白炭黑,牌号Solvay1115MP,索尔维化工有限公司产品;防老剂RD1-5,分别为山东尚舜化工有限公司、圣奥化学科技有限公司、山东华润化工有限公司、科迈化工股份有限公司和中国石化集团南京化学工业有限公司产品;防老剂4020,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

丁苯橡胶 100,白炭黑 80,偶联剂 14.4,氧化锌 2.5,硬脂酸 1.5,防老剂RD 1.5,防老剂4020 2.8,硫黄 1.5,促进剂CBS 2。

作者简介:李晨晨(1992—),女,山东济宁人,青岛双星轮胎工业有限公司助理工程师,硕士,主要从事轮胎配方剖析工作。

E-mail:17854279255@163.com

1.3 仪器与试剂

1260 Infinity II型HPLC仪和7890A-5975C型GC-MS联用仪,美国安捷伦科技公司产品;丙酮(色谱纯),中国医药集团总公司产品。

色谱条件:进样口温度为300 °C,程序升温,柱初温为40 °C,以20 °C·min⁻¹速率升温至280 °C,保持10 min;载气为高纯氦气,载气流速为1.0 mL·min⁻¹;脉冲不分流进样,进样量为1 μL。

质谱条件:GC-MS接口温度 315 °C,离子源温度 230 °C,电离方式 EI,四级杆温度 150 °C,质量数范围 1.6~1 050 amu,溶剂延迟时间 3 min,采用全扫描模式。

1.4 试样制备

采用添加防老剂的小配合硫化胶样品。称取剪碎的硫化胶样品1 g(质量精确至0.000 1 g),用定量滤纸包好,置于50 mL具塞锥形瓶中,加入20 mL丙酮超声处理1 h,超声频率为40 kHz,超声温度为50 °C。抽提液冷却至室温后,将抽提液移至25 mL容量瓶中,用少量丙酮洗涤接收瓶数次,洗液全部转移至容量瓶中,用丙酮定容。

1.5 测试分析

(1)称取防老剂50 mg,加入50 mL丙酮进行溶解,配制防老剂母液,分别稀释至质量浓度为0, 0.1, 0.2, 0.3和0.4 mg·mL⁻¹的系列标准溶液。

(2)对试样抽提液进行GC-MS分析,根据标准曲线方程,由防老剂的特征离子积分面积计算出抽提液中相应防老剂的含量,再换算成硫化胶中防老剂的含量。

2 结果与讨论

2.1 防老剂RD中二聚体和三聚体含量测定

防老剂RD的组分质量分数按GB/T 8826—2019《橡胶防老剂TMQ》进行测定^[8]。防老剂RD中二聚体的含量对标准曲线准确性有很大影响,选取5种防老剂RD中二聚体含量为中间值的样品作为标准品,建立防老剂RD测定标准曲线,不同防老剂RD中二聚体和三聚体的质量分数如表1所示。

从表1可以看出,防老剂RD3中二聚体的质量分数为0.274 73,三聚体的质量分数为0.134 60,均为5种防老剂中二聚体和三聚体质量分数的中间值,因此选用防老剂RD3作为建立防老剂RD定

表1 不同防老剂RD中二聚体和三聚体的质量分数×10²

样品	二聚体	三聚体
防老剂RD1	26.088	13.499
防老剂RD2	42.363	17.605
防老剂RD3	27.473	13.460
防老剂RD4	24.160	12.702
防老剂RD5	29.854	13.204

量标准曲线的标准品。

2.2 防老剂的定性分析

按照GB/T 33078—2016中防老剂的测试方法,采用GC-MS联用仪和提取特征离子的方法对防老剂RD和防老剂4020进行定性测试^[9]。防老剂RD和防老剂4020的质荷比和保留时间见表2。

表2 防老剂RD和防老剂4020的质荷比和保留时间

目标物	质荷比	保留时间/min
防老剂RD单体	158/331	7.707
防老剂RD二聚体	158/331	14.313
防老剂4020	211/268	12.433

2.3 防老剂的定量分析

2.3.1 标准曲线

选择防老剂RD3和防老剂4020作为标准品建立防老剂定量测定标准曲线,其防老剂质量浓度范围均为0~0.4 mg·mL⁻¹。采用GC-MS联用仪和提取特征离子的方法对防老剂RD3和防老剂4020的标准溶液进行测定,建立防老剂定量标准曲线,结果如图1所示。

从图1可以看出,防老剂RD3二聚体和防老剂4020定量标准曲线的线性关系均良好,其线性回归方程分别为 $y=0.069 4x-0.000 9$ 和 $y=0.023 7x-0.004 6$,线性相关因数分别为0.999 4

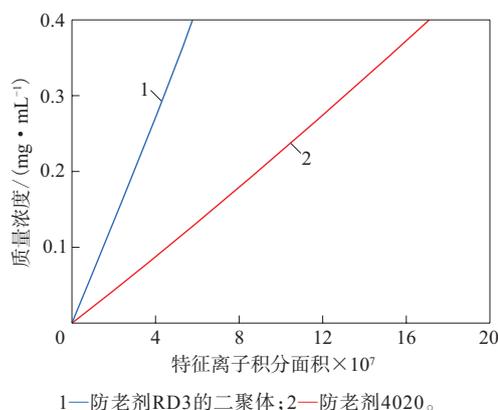


图1 防老剂定量标准曲线

和0.999 3,线性相关性良好。

2.3.2 制样方法对定量结果的影响

制样方法主要有手动剪样和冷冻研磨两种,手动剪样和冷冻研磨后的防老剂RD和防老剂4020样品Nap5[#]定量分析结果分别如表3和4所示。

表3 手动剪样防老剂定量分析结果 份

样 品	防老剂RD		防老剂4020	
	实测值	理论值	实测值	理论值
Nap5 [#] -1	1.052	1.500	2.008	2.800
Nap5 [#] -2	1.053	1.500	2.032	2.800
Nap5 [#] -3	1.032	1.500	2.091	2.800
Nap5 [#] -4	1.021	1.500	2.085	2.800
Nap5 [#] -5	0.999	1.500	2.034	2.800
Nap5 [#] -6	1.038	1.500	2.051	2.800
Nap5 [#] -7	1.042	1.500	2.028	2.800
Nap5 [#] -8	0.998	1.500	2.023	2.800

表4 冷冻研磨防老剂定量分析结果 份

样 品	防老剂RD		防老剂4020	
	实测值	理论值	实测值	理论值
Nap5 [#] -1	0.815	1.500	1.579	2.800
Nap5 [#] -2	0.804	1.500	1.673	2.800
Nap5 [#] -3	0.785	1.500	1.600	2.800
Nap5 [#] -4	0.766	1.500	1.565	2.800
Nap5 [#] -5	0.773	1.500	1.532	2.800
Nap5 [#] -6	0.780	1.500	1.561	2.800
Nap5 [#] -7	0.736	1.500	1.556	2.800
Nap5 [#] -8	0.835	1.500	1.470	2.800

从表3可以得出:手动剪样法Nap5[#]防老剂RD用量测定的平均值为1.029份,提取率为68.6%,测定相对标准偏差(RSD)为2.17%;Nap5[#]防老剂4020用量测定的平均值为2.044份,提取率为73.0%,测定的RSD为2.97%。

从表4可以得出:对于样品Nap5[#],冷冻研磨法Nap5[#]防老剂RD用量测定的平均值为0.787份,提取率为52.5%;测定的RSD为3.09%;Nap5[#]防老剂4020用量测定的平均值为1.567份,提取率为55.96%,测定的RSD为5.76%。

手动剪样的缺点是试样大小不均匀,颗粒较大,优点是在制样过程中不会出现防老剂损失;冷冻研磨样品的优点是试样大小均匀、颗粒较小,缺点是在冷冻研磨过程中防老剂会有一定的损失。对于防老剂RD和防老剂4020,手动剪样法的定量提取率均高于冷冻研磨样品的定量提取率,且手

动剪样法的重复性更好,因此选择手动剪样作为样品的制备方法。

2.3.3 硫化胶中防老剂的提取率

防老剂在混炼及硫化过程中有一定的损失,在样品超声处理和热的作用下也会有一定的损失,而且防老剂不能从硫化胶中完全提取到溶剂中,因此需要计算防老剂的提取率。对标准样品L36进行多次测定得到的数据如表5所示。

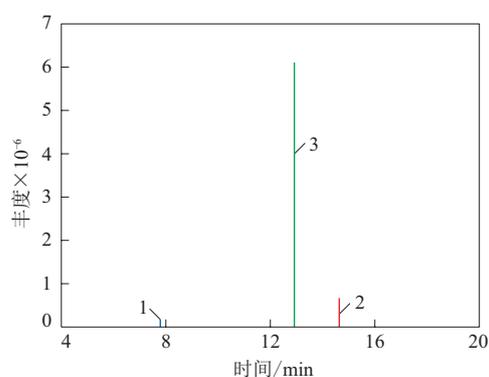
表5 手动剪样L36防老剂定量分析结果 份

样 品	防老剂RD		防老剂4020	
	实测值	理论值	实测值	理论值
L36-1	1.094	1.500	1.784	2.380
L36-2	1.110	1.500	1.835	2.380
L36-3	1.098	1.500	1.815	2.380
L36-4	1.095	1.500	1.814	2.380
L36-5	1.097	1.500	1.800	2.380
L36-6	1.100	1.500	1.812	2.380

从表5可以得出:L36防老剂RD用量测定的平均值为1.099份,提取率为73.3%,测定的RSD为0.58%;防老剂4020用量测定的平均值为1.810份,提取率为76.1%,测定的RSD为1.70%。

2.3.4 方法验证

为了验证防老剂定性和定量方法的准确性,使用已知样品进行测定,结果如图2和表6所示。



1—防老剂RD单体;2—防老剂RD二聚体;3—防老剂4020。

图2 已知样品中防老剂的总离子流谱

从图2可以看出,采用提取特征离子的方法可以对硫化胶中的防老剂进行定性和定量分析。

从表6可以得出:已知样品中防老剂RD用量测定的平均值为0.965份,测定的RSD为1.17%;防老剂4020用量测定的平均值为1.976份,测定的

表6 已知样品中防老剂的定量分析结果

样 品	防老剂RD		防老剂4020	
	实测值	理论值	实测值	理论值
样品-1	0.958	1.000	1.996	2.000
样品-2	0.969	1.000	1.966	2.000
样品-3	0.962	1.000	1.986	2.000
样品-4	0.948	1.000	1.969	2.000
样品-5	0.976	1.000	1.989	2.000
样品-6	0.979	1.000	1.947	2.000

RSD为1.82%，与理论值相比误差较小，且重复性较好。

3 结语

采用GC-MS联用仪和提取特征离子的方法，对防老剂RD和防老剂4020进行定性和定量分析。结果表明：防老剂RD和防老剂4020定量标准曲线的线性关系良好；采用超声的方法提取硫化胶中防老剂，防老剂RD和防老剂4020的提取率分别为73.3%和76.1%，测定的相对标准偏差分别为0.58%和1.70%；经已知防老剂验证，该方法可以进行硫化胶中防老剂的定性和定量分析。

参考文献：

- [1] 张超,康海澜,杨凤,等. 防老剂对EUG/NR并用胶性能的影响[J]. 化工新型材料,2020,48(12):255-260.
- [2] 胡倩,罗恒志,李云涛. 防老剂体系在顺-1,4-聚异戊橡胶中的应用研究[J]. 山西化工,2020,40(6):13-15.
- [3] 李威,徐艺,王大鹏,等. 防老剂6PPD对胎侧胶变色的影响研究[J]. 轮胎工业,2020,40(8):507-510.
- [4] 延威,黄德雄,刘忠光,等. GC-MS法鉴定硫化橡胶促进剂的研究[J]. 橡胶工业,2018,65(2):223-226.
- [5] 孔璐璐,范丽岩,王晓岗. 高效液相色谱技术中常见问题分析及解决方法[J]. 实验室科学,2021,24(2):95-98.
- [6] 陈思言. 对安捷伦6820气相色谱仪问题峰处理及其运行改进的探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量,2021,41(2):146-148.
- [7] 林新花,陈朝晖,王迪珍. HPLC法测定丁腈橡胶中防老剂4020和MC含量[J]. 特种橡胶制品,2005,26(5):40-42.
- [8] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶防老剂TMQ:GB/T 8826—2019[S]. 北京:中国标准出版社,2019.
- [9] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶防老剂的测定 气相色谱-质谱法:GB/T 33078—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.

收稿日期:2021-09-04

Qualitative and Quantitative Analysis of Antioxidants in Vulcanizates

LI Chenchen, LIU Li, HUANG Yigang, GUO Lili, GAO Xueteng, LIU Shufeng

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The antioxidants in vulcanizates were analyzed qualitatively and quantitatively by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined instrument and the method of extracting characteristic ions. The content of dimer and trimer in antioxidant RD was determined by high performance liquid chromatography. The antioxidant in vulcanizate was extracted by ultrasonic using the manually cut sample. The extraction rates of antioxidant RD and antioxidant 4020 were 73.3% and 76.1%, respectively. The quantitative standard curve of antioxidants had a good linear relationship, and the linear correlation factors were all greater than 0.999. The relative standard deviations of the quantitative determination of antioxidant RD and antioxidant 4020 were 0.58% and 1.70%, respectively, showing good repeatability. The method was also verified by using known samples.

Key words: vulcanizate; antioxidant RD; antioxidant 4020; dimer; qualitative analysis; quantitative analysis; GC-MS combined instrument