

高效液相色谱法测定环保型丁苯橡胶及其凝聚水中防老剂 EPPD 含量

艾纯金^{1,2}, 王伟³, 穆蕊娟²

(1. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060; 3. 中国石油兰州石化建设公司, 甘肃 兰州 730060)

摘要:提出高效液相色谱法测定环保型丁苯橡胶(SBR1500E)及其凝聚水中防老剂 EPPD 含量的方法。建立了 EPPD 含量测定的标准曲线, 根据高效液相色谱的峰面积计算 EPPD 含量。结果表明, SBR1500E 中防老剂 EPPD 含量测定结果与配方用量相关性较好, 对应的凝聚水中含量微小, 但总体变化趋势一致。

关键词:环保型丁苯橡胶; 凝聚水; 防老剂; 高效液相色谱

中图分类号: TQ330.38⁺2; O657.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2014)06-0372-05

橡胶及其制品在长期贮存和使用过程中, 由于受到热、氧、臭氧、变价金属离子、机械应力、光和高能射线的作用以及其他化学物质和霉菌等的侵蚀, 会逐渐发生老化。因此, 需要在橡胶及其制品胶料中加入防老剂。防老剂 EPPD 是适于环保型丁苯橡胶(SBR1500E)使用的新型防老剂, 由 R-芳基对苯二胺、R'-芳基对苯二胺和 N-苯基-N'-仲辛基对苯二胺按一定比例复配而成^[1]。

防老剂 EPPD 因其 R 和 R' 基团的特殊性, 在橡胶凝聚和加工过程中不产生欧盟 REACH 法规限制的亚硝胺类物质, 可赋予橡胶产品环保特性。防老剂 EPPD 在 SBR1500E 凝聚时加入, 凝聚过程中不可避免地产生损失, 凝聚后 SBR1500E 产品及凝聚水中防老剂 EPPD 的含量是合成橡胶厂十分关注的问题。

本工作采用高效液相色谱法(HPLC)测定环保型丁苯橡胶 SBR1500E 及其凝聚水中的防老剂 EPPD 含量。

1 实验

1.1 试验材料

EPPD 标准品, 兰州石化公司合成橡胶厂工

业级原料; 甲醇(色谱纯)和乙醇(分析纯), 天津市百世化工有限公司产品; 乙腈(分析纯), 天津市大茂化学试剂厂产品; 超纯水经 MILLER 纯化。

1.2 试验仪器及条件

高效液相色谱仪, C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5.6 μm)和 C8 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5.6 μm), 美国 Varian 公司产品; EPPD 测试液相色谱检测条件^[2-3]: 流动相 醇/水(体积比为 80:20), 检测波长 290 nm, 流速 0.8 mL·min⁻¹, 色谱柱 C18 色谱柱, 温度 室温。RE-52AA 型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂产品。

1.3 试验方法

(1) 试样制备。采用 15 L 小试凝聚反应釜制备 EPPD 配方用量分别为 0, 0.3, 1, 3, 10 和 20 份的 SBR1500E, 标记为 r₁, r₂, r₃, r₄, r₅ 和 r₆, 取生产线样品标记为 r₇; 各批次 SBR1500E 凝聚水试样标记为 w₁, w₂, w₃, w₄, w₅ 和 w₆, 取生产线样品标记为 w₇。

(2) SBR1500E 中 EPPD 的提取^[1]。称取 0.5~2 g SBR1500E 进行破碎, 加入正己烷, 在 80 ℃下回流 2 h, 橡胶溶解后, 在旋转蒸发器上将正己烷旋干, 向剩余固体中加入 10 mL 乙醇, 在 90 ℃下回流 1.5 h, 冷却后用 0.45 μm 有机滤膜过滤得到 EPPD 提取液。

(3) SBR1500E 凝聚水中 EPPD 的提取^[4]。

作者简介:艾纯金(1983—), 男(满族), 辽宁丹东人, 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心工程师, 硕士, 从事合成橡胶研发工作。

取 40 mL SBR1500E 凝聚水,用 C18 固相萃取柱萃取,2 mL 乙醇洗脱,0.45 μm 有机滤膜过滤得到 EPPD 提取液。

1.4 标准曲线溶液制备

准确称取 55.9 mg 防老剂 EPPD 标准品(工业品),溶于 2 mL 乙醇,得到质量浓度为 27.95 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的储备液,用储备液分别配置质量浓度为 0.69, 2.73, 12.64, 69.52 和 139.05 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液。用 0.45 μm 有机滤膜过滤,分别吸取 10 μL ,注入液相色谱仪中进行测定,将 EPPD 质量浓度与峰面积进行线性回归处理^[5-7]。

2 结果与讨论

2.1 EPPD 测定标准曲线的建立

防老剂 EPPD 标准溶液高效液相色谱测定结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,15~35 min 区间内出现了 4 个峰,这是 4 种具有不同 R 或 R' 基团的烷基-芳基对苯二胺物质的峰形,将此区间内的峰面积对应为防老剂 EPPD 的相对含量。

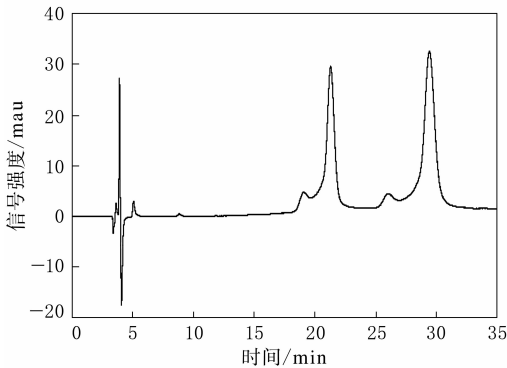


图 1 EPPD 的高效液相色谱

采用 EPPD 标准溶液测定得到的标准曲线如图 2 所示。标准曲线方程为 $y = 3.6 \times 10^9 x + 1.2 \times 10^6$, 相关因子 R^2 为 0.999 7, 表明 EPPD 含量测定在 0.69~139.05 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好。

2.2 SBR1500E 中 EPPD 的测定

不同 EPPD 含量 SBR1500E 试样高效液相色谱分析结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,6 个试样的高效液相色谱在 15~35 min 范围均有明显的防老剂 EPPD 的 4 个组分峰,经计算 $r_2 \sim r_7$ 的峰面积分别为 5.38×10^6 , 4.45×10^7 , $6.74 \times$

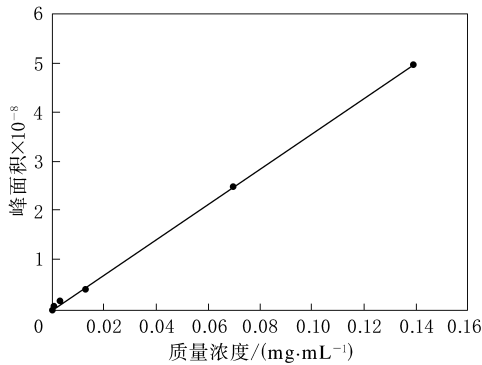


图 2 EPPD 测定的标准曲线

10^7 , 4.91×10^8 , 5.62×10^8 和 1.93×10^7 。由计算结果可以看出,随着 EPPD 配方用量的增大,峰面积呈增大趋势。根据标准曲线方程,计算得到各试样中防老剂 EPPD 的含量见表 1。

由表 1 可以看出,随着防老剂 EPPD 配方用量的增大,EPPD 含量测试结果对应增大。虽然因小试凝聚操作中防老剂分布均匀性不佳,样品干燥、取样及 EPPD 提取过程等对测试的准确性都有影响,造成一定的测试误差,但是总体来说,采用高效液相色谱对 SBR1500E 中防老剂 EPPD 含量的测定是可行的,各批次配方用量与测定值相关性较好。从试验数据看, r_6 测定值偏低是由于配方中 20 份 EPPD 用量过高,达到小试凝聚工艺中防老剂与胶乳存在的最大相容上限,一部分防老剂流失所致。 r_7 试样取用的是工业品,检测数据介于配方用量之间。

2.3 SBR1500E 凝聚水中 EPPD 的测定

SBR1500E 凝聚水萃取液的高效液相色谱如图 4 所示。由图 4 可以看出,SBR1500E 凝聚水萃取液的高效液相色谱上在 15~35 min 区间内均有与 EPPD 标准样对应的 2 个峰型,其他 2 个较少组分在凝聚水中被大量稀释无法检出,但可通过检出的 2 个较多组分表征 EPPD 在凝聚水中的相对含量。

根据标准曲线方程,结合峰面积和取样量计算出的 SBR1500E 凝聚水中 EPPD 含量见表 2。本试验凝聚配方中每生产 100 g 橡胶产生 1 500 g 凝聚水,以 w_2 为例计算,生产 100 g 橡胶时防老剂 EPPD 流失量为 0.825 mg,配方中 EPPD 用量为 0.3 g,则 EPPD 在水中流失率为 0.275%。由表 2 可见,凝聚水中的 EPPD 含量测定值与配

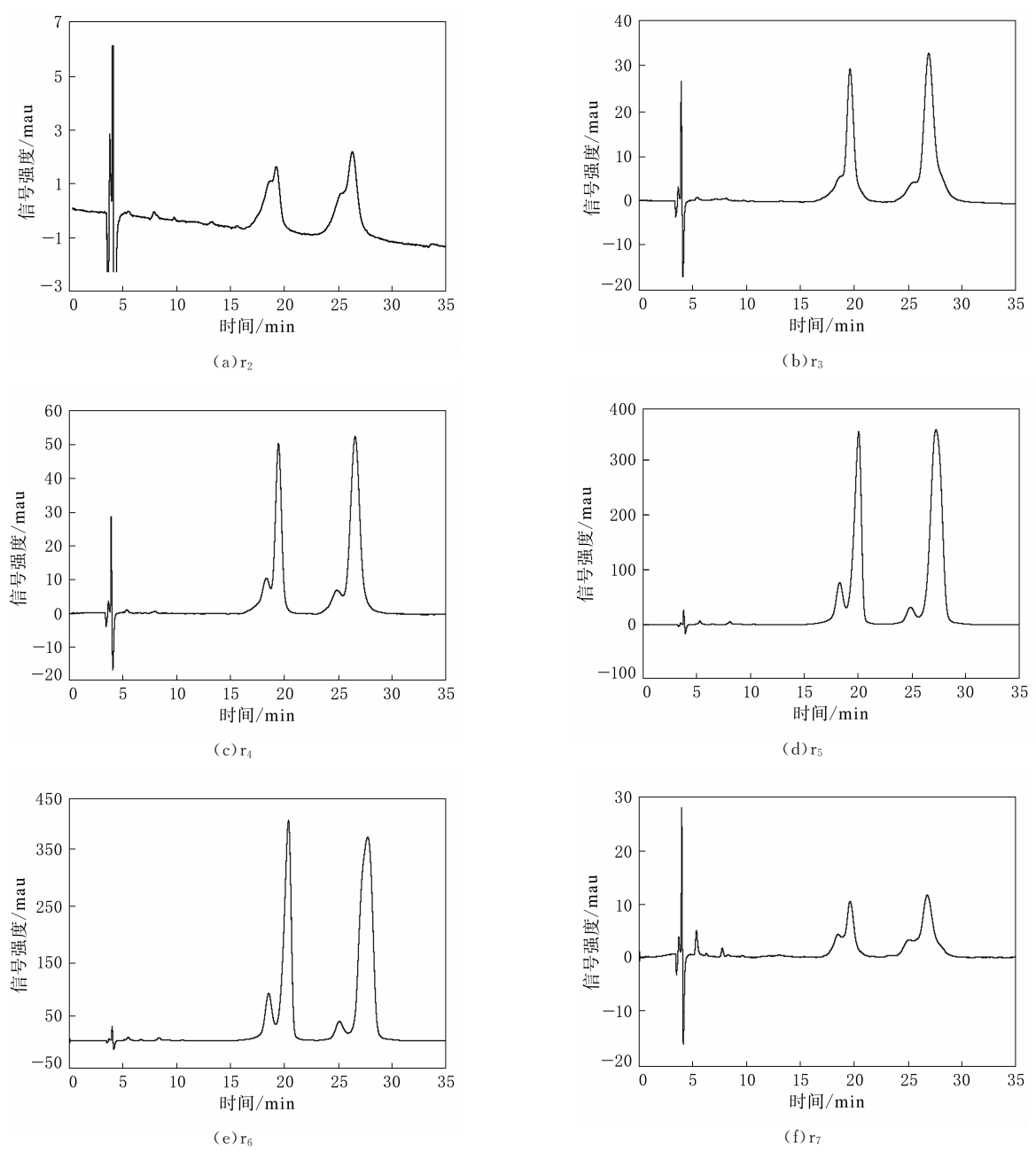


图 3 不同 EPPD 含量 SBR1500E 试样的高效液相色谱

表 1 SBR1500E 试样中 EPPD 质量分数测定结果

样品编号	配方用量/份	质量分数 $\times 10^2$
r ₁	0	—
r ₂	0.3	0.23
r ₃	1	0.87
r ₄	3	3.45
r ₅	10	10.50
r ₆	20	13.20
r ₇	0.3~0.5	0.36

方用量有较好的相关性,随着配方用量的增大,凝聚水中 EPPD 含量测定值随之增大。但总体来说凝聚水中 EPPD 流失率很低,其对水质的影响有待进一步研究。

3 结语

在室温条件下,采用高效液相色谱法对 SBR1500E 及其凝聚水中的防老剂 EPPD 含量进行测试,建立测定的标准曲线,以峰面积对应防老

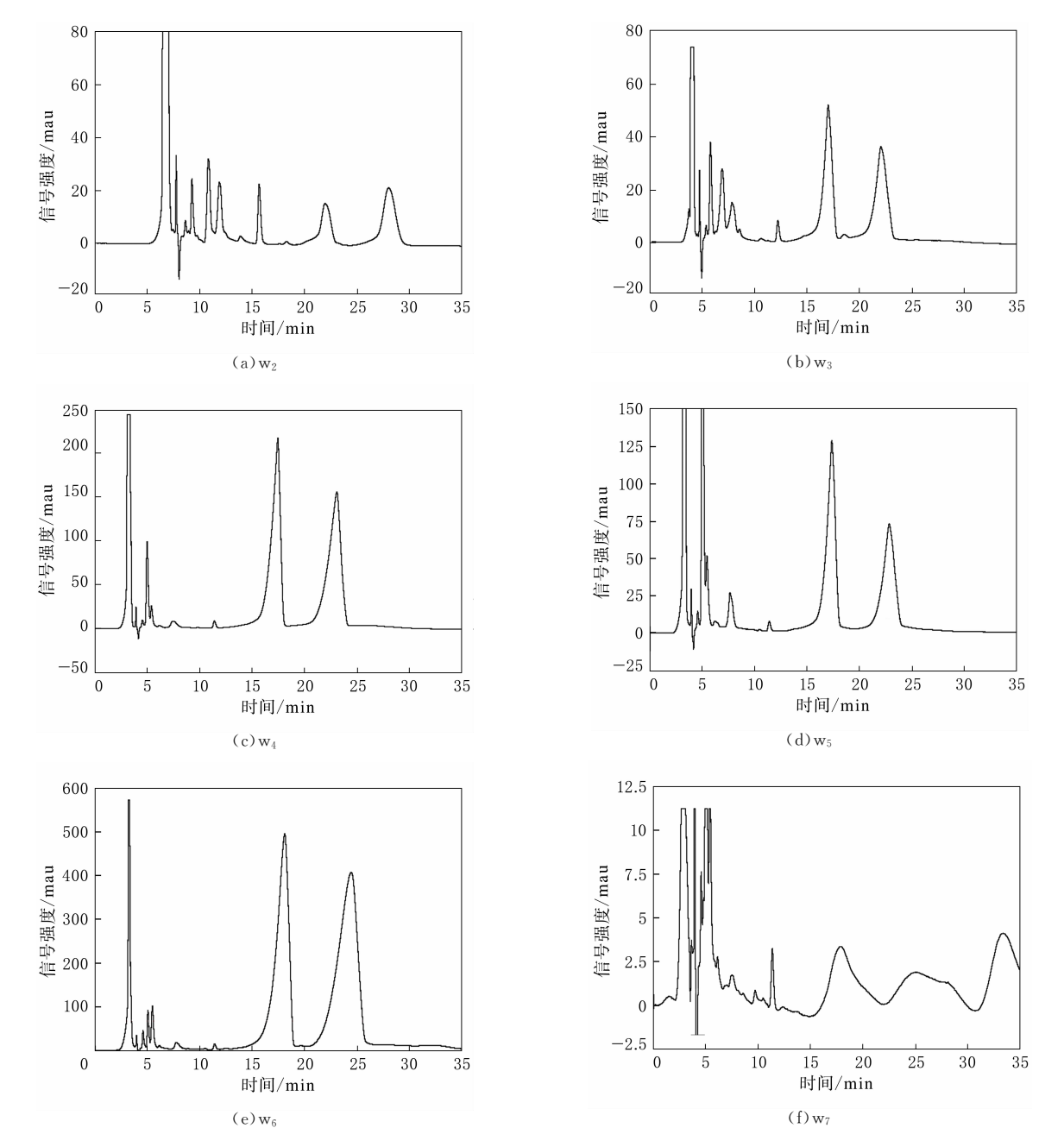


图 4 不同 EPPD 含量 SBR1500E 凝聚水萃取液的高效液相色谱

表 2 SBR1500E 凝聚水中 EPPD 含量测定结果			
样品编号	配方用量/份	测试值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	流失率/%
w ₂	0.3	0.55	0.275
w ₃	1	0.99	0.148
w ₄	3	4.62	0.231
w ₅	10	6.37	0.095
w ₆	20	16.85	0.126
w ₇	0.3~0.5	0.20	0.06~0.10

剂 EPPD 的相对含量。结果表明,SBR1500E 中

防老剂 EPPD 测定结果与配方用量的相关性较好,SBR1500E 凝聚水中防老剂 EPPD 含量测定结果与配方用量有一定相关性,方法可行。

参考文献:

[1] 陈永霞,黎静,胡迈声,等. 气相色谱法测定防老剂 EPPD 有效成分[J]. 石化技术与应用,2011,29(6):539-541.
[2] 宋培军. 色谱法测定顺丁橡胶中防老剂含量[J]. 弹性体, 2001,11(4):36-38.
[3] 吴玲,王作斌. 复配型防老剂的定性与定量分析[J]. 特种橡

胶制品,2002,23(5):548-551.

[4] 张振坤,刘郁,时光霞.橡胶防老剂 RD 有效成分的测定[J].

橡胶工业,2009,56(12):761-763.

[5] 林新花,陈朝晖,王迪珍,等. 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.

[6] 谢华林. 高效液相色谱法测定 IIR 中防老剂 BHA 和 BHT 含量[J]. 橡胶工业,2004,51(6):369-370.

[7] 李前荣,尹浩. 橡胶防老剂 RD 的 GC/MS 研究[J]. 质谱学报,2003,24(1):287-290.

收稿日期:2013-12-12

一场制造“绿色轮胎”的接力赛

中图分类号:TQ336.1;U463.341+.6 文献标志码:D

2013 年山东金宇轮胎有限公司(以下简称金宇轮胎)生产的 500 多万条高性能轮胎进入欧美高端市场,创造效益近 10 亿元。在这场由中国石油石油化工研究院(以下简称石化院)、青岛科技大学等科研单位作为技术支撑,国内多家生产企业联合参加的“绿色轮胎”接力赛中,金宇轮胎出色跑完了最后一棒。

发展“绿色轮胎”、实现产业升级是世界轮胎工业发展的大趋势,但我国轮胎企业多处于国际轮胎制造产业链的低端,从原材料、加工工艺及配方等方面全面加速“绿色轮胎”进程成为引领橡胶行业转型升级的重点之一。

与轮胎第一大胶种乳聚丁苯橡胶相比,溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有环保化、耐寒、生热低、收缩性低以及硫化速度快等特点,兼具滚动阻力小、抗湿滑性和耐磨性能优异等优点,是“绿色轮胎”生产的优良原材料。但国产 SSBR 在分散性等性能上还有待提高,加上橡胶加工企业对 SSBR 认识不足,使这一产品只能在制鞋等领域使用。

为尽快突破 SSBR 在轮胎中应用的技术瓶颈,石化院和独山子石化公司迎难而上,正式立项 SSBR 在高性能子午线轮胎中的应用项目。

为了尽快在该项目上取得突破,石化院科研人员深入生产一线和加工企业,与制备高性能轮胎的优秀企业及原料产品制造企业共同合作,由石化院牵头,整合国内 SSBR 领域优势企业,建立了以独山子石化公司、金宇轮胎、四川海大橡胶集团有限公司、青岛科技大学等为主体的产学研合作技术创新团队。

具有年产 10 万 t 的 SSBR 生产能力的独山子石化公司通过对催化剂、结构调节剂、无规剂、偶联剂及终止剂工艺技术进行系统研究,攻克了合成高性能轮胎用 SSBR 的关键聚合技术,最终使产品的关键指标和性能与国外主流产品相当,

并掌握了成熟的工业化稳定生产技术;石化院与青岛科技大学则以合成橡胶高性能化为目标,开发出 SSBR 制备轮胎的可控成型技术与工艺、SSBR 的低温混炼技术、炭黑-白炭黑双相补强技术、SSBR/顺丁橡胶并用技术等。

对大量数据进行精细化处理后,SSBR 制备“绿色轮胎”的工艺和配方最终确定。金宇轮胎完成了 SSBR 制备“绿色轮胎”的最后一步。金宇轮胎生产的高档轮胎成功进入欧美市场,由于产品环保、节能效果显著,已成为高档轿车、赛车和适应冬季低温冰雪环境特种车辆的配套轮胎。在国内市场竞争激烈、企业效益下滑的大背景下,金宇轮胎生产的高端轮胎成为我国合成橡胶产业依靠技术进步在国际市场竞争中力争上游的“闪光点”。

与此同时,在中国石油的积极推动和石化院先进技术的支持下,国内 SSBR 生产也有了长足进步。在国内同类装置转产苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物高弹性体的情况下,独山子石化公司年产 10 万 t 的 SSBR 装置逆市而上,橡胶产量稳步提升,销售总量从 2011 年的 7 000 t 提高到 2013 年的 5 万 t,降低了生产成本,增强了产品竞争力。

(摘自《中国化工报》,2014-03-28)

一种运动鞋底用发泡橡胶

中图分类号:TQ336.7 文献标志码:D

由南通市黄海电机有限公司申请的专利(公开号 CN 102863702A,公开日期 2013-01-09)“一种运动鞋底用发泡橡胶”,涉及的运动鞋底用发泡橡胶配方为:丁基橡胶(IIR) 60~70,天然橡胶(NR) 10~20,三元乙丙橡胶(EPDM) 6~10,耐磨剂 7~9,填充剂 4~6,发泡剂 3~5,稳定剂 1~5,防晒剂 0.5~2.5。其中,主体材料采用 IIR,NR 和 EPDM 并用,赋予鞋底质量小的特点;耐磨剂赋予鞋底良好的耐磨性能;防晒剂使鞋底可适应夏季烈日暴晒。

(本刊编辑部 赵敏)