

硫化胶中促进剂NS的定性检测

李海燕,董彩玉,范山鹰

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:通过对已知配方硫化胶进行分析,建立高效液相色谱法定性检测硫化胶中促进剂NS的试验方法,并结合气相色谱/质谱联用分析法,确定硫化胶中促进剂NS的特征物质及其化学结构。试验结果表明:在液相色谱中可以将保留时间为15 min处的吸收峰作为硫化胶中是否存在促进剂NS的判断依据,并确定促进剂NS在硫化胶中的特征物质为N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

关键词:硫化胶;促进剂NS;高效液相色谱

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)08-0502-04

促进剂NS又名TBBS,化学名称为N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺,是橡胶中常用的延迟性促进剂^[1]。在橡胶硫化过程中,促进剂与活化剂发生反应产生交联网络,反应结束后促进剂以不同的产物形式残留在硫化胶中,通过对残留产物的分析,可以确定硫化体系中促进剂的种类。

在轮胎胶料剖析过程中,对促进剂的检测通常采用薄层色谱法、高效液相色谱法和气相色谱(GC)/质谱(MS)分析法。检测结果多为次磺酰胺或噻唑类促进剂,这样的检测结论并不准确^[2]。国家橡胶轮胎质量监督检验中心实验室曾采用高效液相色谱法,建立了定性检测硫化胶中促进剂CZ的试验方法^[3]。本工作通过设计已知配方,采用高效液相色谱法分析硫化胶中的促进剂,建立高效液相色谱法定性检测硫化胶中促进剂NS的试验方法,并结合GC/MS分析法,确定硫化胶中促进剂NS的特征物质及其化学结构。

1 实验

1.1 试剂和样品

试剂:甲醇,色谱纯;二次蒸馏水。

样品:促进剂NS,已知配方硫化胶,未知配方硫化胶。

1.2 仪器及条件

LC-4A型高效液相色谱仪,日本岛津公司产

品;超声波清洗器,昆山市超声波仪器有限公司产品;7890A-5975C型GC/MS联用仪,美国安捷伦科技有限公司产品;2020iD型裂解器,美国Frontier公司产品。

高效液相色谱分析条件:流动相 甲醇和水,经滤膜过滤并进行脱气;检测波长 254 nm;柱温 28 °C,温差控制在2 °C左右;色谱柱 C18柱。

GC/MS分析条件:裂解温度 300 °C;与GC的接口温度 280 °C;惰性气氛 高纯氦气;GC/MS条色谱柱 HP-5毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气 高纯氦气(纯度≥99.999%);流速 1.0 mL·min⁻¹;进样口汽化温度 280 °C;进样方式 分流进样;进样量 1.0 μL;GC/MS接口温度 280 °C;程序升温 50 °C开始,以10 °C·min⁻¹速率升温至280 °C,保持20 min;EI源 70 eV;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C。

1.3 样品制备

(1)称取少量的促进剂NS,以甲醇为溶剂配成溶液进行分析。

(2)将硫化胶样品剪成约1 mm³的小颗粒,以甲醇为溶剂,超声波振荡,取抽提液进行分析。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的确定

根据以往分析硫化胶中促进剂的经验确定高效液相色谱仪的分析条件,并在选定的仪器条件

作者简介:李海燕(1983—),女,河北衡水人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,从事化学检测、仪器分析等方面的工作。

下对促进剂NS进行分析,促进剂NS在选定的液相色谱条件下保留时间为15 min。

图1所示为促进剂NS的液相色谱。

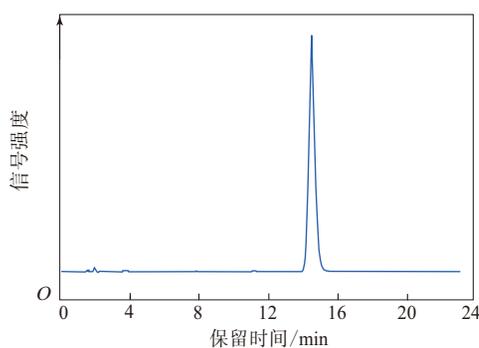


图1 促进剂NS的液相色谱

2.2 硫化胶中促进剂NS检测方法的确定

2.2.1 不同促进剂NS用量的硫化胶

选择基础配方,硫化温度为143 °C,对不同促进剂NS用量的硫化胶进行液相色谱分析,结果如图2所示。

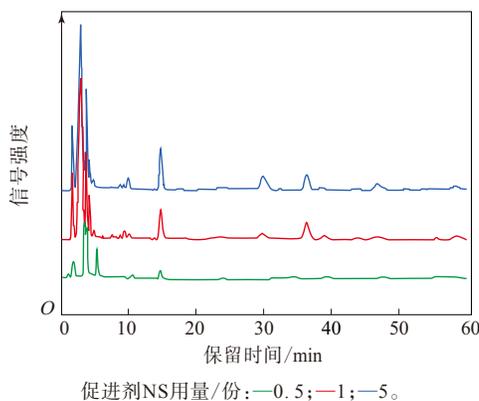


图2 不同促进剂NS用量硫化胶的液相色谱

由图2可以看出,对于不同促进剂NS用量的硫化胶均可以检测到明显的3~4和15 min处吸收峰,其中3~4 min处吸收峰对应的物质为巯基苯并噻唑和苯并噻唑,根据该吸收峰可以判断样品中加入了次磺酰胺或噻唑类促进剂。

2.2.2 不同硫化温度的硫化胶

选择基础配方,同一配方胶料采用不同温度(143和175 °C)进行硫化,对所得硫化胶进行液相色谱分析,结果如图3所示。由图3可以看出,改变硫化温度均可以检测到明显的3~4和15 min处吸收峰。

通过以上分析可以看出,在不同的促进剂NS

用量和硫化温度下均可以检测到明显的15 min处吸收峰。

2.2.3 不同品种促进剂的硫化胶

选择基础配方,仅改变促进剂品种,对所得硫化胶(硫化温度为143 °C)进行液相色谱分析,结果如图4所示。

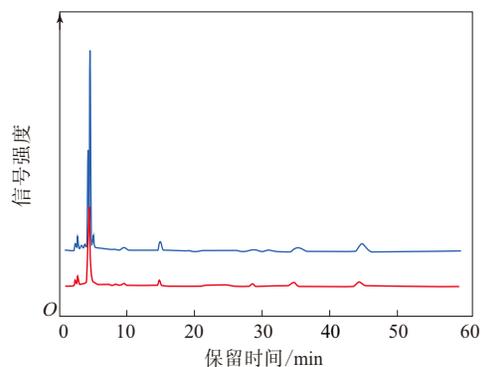


图3 不同硫化温度下硫化胶的液相色谱

硫化温度/°C:—143;—175。促进剂NS用量为1份。

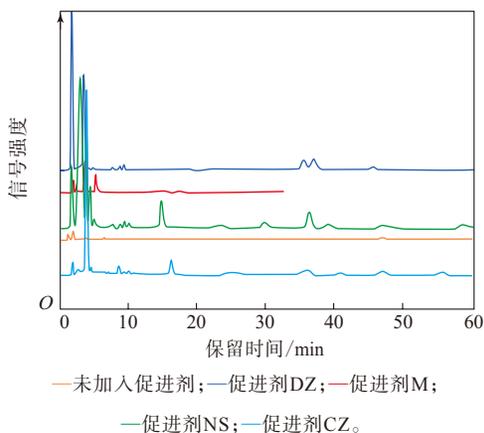


图4 不同促进剂硫化胶的液相色谱

由图4可以看出,不同种类的次磺酰胺或噻唑类促进剂在硫化胶中均可以检测到明显的3~4 min吸收峰,说明加入次磺酰胺类或噻唑类促进剂的硫化胶中均可以检测到巯基苯并噻唑和苯并噻唑。但是仅有加入促进剂NS的硫化胶可以检测到15 min处吸收峰。因此可以将该吸收峰作为特征吸收峰来判断样品中是否加入了促进剂NS。

2.2.4 综合配方的硫化胶

选择未加入促进剂NS的综合配方硫化胶(硫化温度为143 °C)进行液相色谱分析,并与加入促进剂NS的基础配方硫化胶进行对比,结果如图5所示。

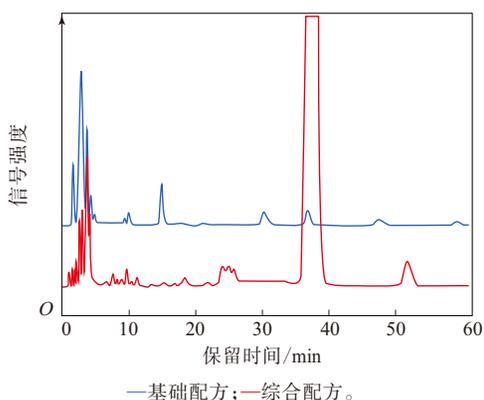


图5 综合配方硫化胶的液相色谱

综合配方硫化胶中未加入促进剂NS,而是在基础配方中加入了环保芳烃油、防老剂4020、防老剂RD、防焦剂CTP、树脂、分散剂、塑解剂和抗硫化返原剂等。由图5可以看出,在综合配方硫化胶中检测不到15 min处吸收峰,说明加入的常用防老剂以及其他加工助剂对15 min处吸收峰的分析没有影响。

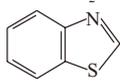
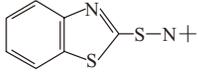
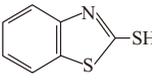
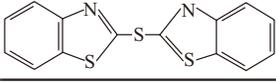
通过以上分析可以看出:配方中加入促进剂NS时,通过改变促进剂用量和硫化温度均可以检测到15 min处吸收峰;其他次磺酰胺类或噻唑类促进剂均检测不到15 min处吸收峰;常用防老剂以及其他配合剂的加入对15 min处吸收峰的分析没有影响。因此可以把液相色谱中15 min处吸收峰作为硫化胶中是否存在促进剂NS的判断依据。而在选定的试验条件下,促进剂NS在液相色谱中的吸收峰保留时间也是15 min。

2.3 促进剂NS在硫化胶中特征物质结构的判断

通过上述分析建立了高效液相色谱分析硫化胶中促进剂NS的试验方法,即促进剂NS在液相色谱中特征吸收峰的保留时间为15 min。与该特征吸收峰对应的物质即为促进剂NS在硫化胶中的特征残留物。对加入促进剂NS的基础配方胶料进行GC/MS分析,可以检测多种与促进剂NS相关的化合物,具体检测结果见表1。

叔丁胺在高效液相色谱中没有吸收,含苯并噻唑结构的物质仅有N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺与促进剂NS相关,其他含苯并噻唑环的物质也可以由其他次磺酰胺或噻唑类促进剂反应产生,因此N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺可以作为促进剂NS在硫化胶中的特征物质,这与液相色谱

表1 GC/MS分析检测硫化胶中促进剂NS的分解产物

峰号	保留时间/min	质荷比	物质结构 ¹⁾
1	2.070	68.0	+NH ₂
2	11.095	135.0	
3	18.702	182.0	
4	19.759	167.0	
5	27.574	300.0	

注:1)结构中的“+”代表叔丁基。

分析结果一致。

2.4 硫化胶中促进剂NS检测方法的验证

2.4.1 已知配方硫化胶中促进剂NS的分析

选择不同的已知配方硫化胶(1[#]—4[#])分别对其抽提液进行高效液相色谱分析,结果如图6所示。

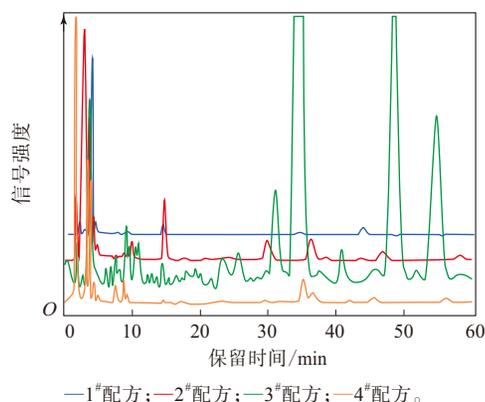


图6 已知配方硫化胶的液相色谱

由图6可以看出:1[#]—3[#]样品对应的液相色谱图中均检测到明显的15 min处吸收峰,可以判断这3个硫化胶样品中均加入了促进剂NS;而4[#]样品对应的液相色谱图中检测不到15 min吸收峰,加大抽提液的浓度依然检测不到该吸收峰,说明4[#]样品中未加入促进剂NS。此分析结果与已知配方完全一致。

2.4.2 未知配方硫化胶中促进剂NS的分析

选择未知配方硫化胶(5[#]—8[#])分别对其抽提液进行液相色谱和GC/MS分析,所得液相色谱如图7所示。其中,8[#]样品是7[#]样品的浓缩样;5[#]样品

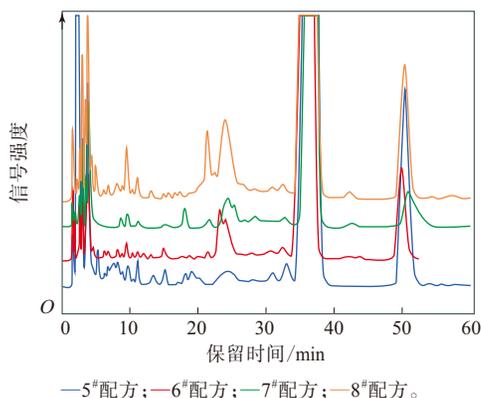


图7 未知配方硫化胶的液相色谱

GC/MS检测到促进剂NS;6[#]—8[#]样品GC/MS仅检测到叔丁胺以及其他含苯并噻唑基团的化合物,未检测到促进剂NS。

从图7可以看出:1)5[#]和6[#]样品检测到明显的15 min处吸收峰,而7[#]和8[#]样品未检测到,这说明5[#]和6[#]样品中加入了促进剂NS,而7[#]和8[#]样品中未加入;2)硫化胶中检测到叔丁胺并不能说明样品中加入了促进剂NS;3)GC/MS检测结果中未检测到促进剂NS并不能说明其中未加入促进剂NS,因为在GC/MS分析的温度下,次磺酰胺类促进剂容易发生分解。

3 结论

(1)采用液相色谱分析,在确定的色谱条件下,可以通过保留时间为15 min处的吸收峰判断硫化胶中是否加入了促进剂NS。通过GC/MS与液相色谱法结合分析,判断与该吸收峰对应的物质为N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺,即促进剂NS原分子结构。该结构可作为促进剂NS在硫化胶中的特征残留物质,用以判断硫化胶中是否加入了促进剂NS。

(2)采用GC/MS分析硫化胶中促进剂NS时,检测到叔丁胺并不能说明样品中加入了促进剂NS。由于促进剂的热不稳定性,采用液相色谱法分析硫化胶中的促进剂较GC/MS分析具有一定的优势。

参考文献:

- [1] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000:153-155.
- [2] 李海燕,范山鹰. 硫化胶中促进剂CZ残留物分析的影响因素[J]. 轮胎工业,2011,31(6):378-382.
- [3] 范山鹰,李海燕. 液相色谱法鉴定硫化胶中的促进剂CZ[J]. 橡胶科技市场,2012,10(6):323-327.

收稿日期:2016-02-23

智能汽车专用管材生产线建成

中图分类号:TQ336.3 文献标志码:D

近日,由河北驰邦汽车部件有限公司在消化吸收国际先进智能技术基础上研制开发的国内首条智能汽车专用管材生产线,受到了来自科研院所的自动化专家以及汽车生产厂技术人员的好评。该生产线自动化程度高,产品质量优良,不仅节省了人力资源,而且具有优良的装备安全性、环保性和经济实用性。

河北驰邦注重发挥企业现有的科研优势,在有关科研院所的大力协助下,从提高汽车专用管材生产水平入手,经过两年多的技术攻关,研制开发出国内首条智能汽车专用管材生产线。该生产线通过程控智能化设计,实现了从原材料配比到产品挤出、硫化、编织、试压等多工序自动化生产,不仅使在线操作工人减少40%,大大提高了劳动生产率,而且依靠先进的程控智能化生产工艺进一步保证了产品质量,降低了生产

成本。

该生产线在技术创新上,首先针对橡胶管材生产中普遍存在的因橡胶配料计量误差导致的成品率低、产品性能稳定性差的难题,开发出集配料、炼胶、轧胶、晾片、切片于一体的自动化数控胶料生产装备,使胶料中各种微量元素的配比计量达到了毫克标准,有效提升了原料配比质量,保证了产品性能的稳定性和同时使生产效率提高30%,产能增加2倍以上。与此同时,通过开发智能化自动管材挤出工艺,实现了一次挤出成型,工效提高45%以上。通过对硫化、编织工序电气设备智能自编程控制,使产品生产过程完全实现自动化。在此基础上,还通过研发具有自主知识产权的管材在线自动试压装备,进一步保证了产品质量。该智能汽车专用管材生产线通过与企业资源计划(ERP)系统联网运行,为后续仓储物料、产品条码等现代管理奠定了坚实基础。

(摘自《中国化工报》,2016-06-23)