

防老剂 RD 有效含量的半定量测定

李淑娟, 范山鹰, 周乃东

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 防老剂 RD 有效含量的测定对于 RD 生产企业和应用企业都非常重要, 它不仅反映产品质量的优劣, 还可以促进合成工艺的改进, 以及作为产品质量控制手段。根据薄层色谱原理, 建立了 RD 有效含量的半定量测定方法, 采用 RD 有效含量半定量检测箱对某 RD 助剂厂生产的防老剂 RD 进行有效含量测定, 并用高效液相色谱仪进行定量分析, 实验证明两种方法的测定结果趋势一致。

关键词: 防老剂 RD; 有效含量; 二聚体; 薄层色谱; 检测箱; 高效液相色谱仪

橡胶防老剂 RD 是 2, 2, 4 三甲基 1, 2 二氢化喹啉多聚体, 国外称 TMQ, 是一种酮胺类防老剂。其相对分子质量大, 挥发损失小, 与橡胶相容性好, 具有优良的抗热氧老化作用。防老剂 RD 的产量大约占防老剂生产总量的 1/3, 广泛应用于橡胶制品, 尤其是轮胎工业。根据北京橡胶工业研究设计院近几年对国内外轮胎剖析的结果显示, 轮胎各个部位使用的防老剂主要是 RD 和 4020 并用体系。随着我国轮胎工业的发展, 防老剂 RD 的需求量将日益增加。

多聚体 RD 的有效含量主要是指二聚体、三聚体和四聚体的总和, 据研究报道, 多聚体 RD 中二聚体含量最高, 稳定性最好。国外常将二聚体含量作为衡量 RD 质量的重要指标, 但是国内长期以来不重视对防老剂 RD 合成过程和产品质量的分析检测, 国家标准中也仅仅规定了防老剂 RD 的软化点, 加热减量以及灰分等常见指标, 而这些指标都不能很好的反映产品质量。主要有效成分二聚体含量的测定也未见有国内文献报道。随着橡胶工业的发展, 国内防老剂 RD 的检测指标已不能满足企业的应用需要, 尤其是在高品质的产品供给方面更难以得到保证。作者根据薄层色谱-目测比较法原理建立了 RD 有效含量半定量测定方法, 并开发了 RD 有效含量半定量检测箱, 此方法简单快捷、直观易学、操作简便。通过高效液相色谱仪进行定量分析验证, 实验证明两种方法的检测结果趋势一致。RD 有效含量半定

量检测箱在某 RD 助剂生产厂的实际应用表明, 该检测箱对质量控制及工艺改进等方面起到了重要作用。根据我国橡胶行业的现状, RD 有效含量半定量检测箱更适合中小型企业使用的需要。

1 实验部分

1.1 样品

防老剂 RD1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]。

1.2 试剂

丙酮, 展开剂, 显色剂。

1.3 仪器

RD 有效含量半定量检测箱(薄层板、展开缸、展开剂、显色剂、容量瓶、微量进样器等), 双泵高效液相色谱仪。

1.4 实验方法

1.4.1 薄层色谱操作法

1. 样品 1[#]~6[#]配制成每毫升 0.005g 的丙酮溶液。

2. 分别用微量进样器在规格为 50×200mm 的薄层板上等量点样。

3. 在展开剂中将薄层板展开。

4. 待展开剂挥发完毕后, 用指定的显色剂喷淋。

5. 显色稳定后, 用目测比较法观察斑点面积的大小和颜色的深浅, 进行半定量测定。

1.4.2 液相色谱操作法

1. 将样品用溶剂溶解。

- 2. 配制流动相。
- 3. 选定 ODS 色谱柱, 采集谱图。

2 结果与讨论

2.1 RD 有效含量半定量测定方法

薄层色谱-目测比较法, 是将未知样品与一系列已知浓度样品在同一薄层板上点样, 经过展开、定位后, 观察呈现的斑点颜色深浅及斑点面积大小与哪一浓度相近, 即可估计出样品中该成分的含量, 其分辨率在 5%~10% 之间。根据此原理, 建立 RD 有效含量半定量测定方法, 并开发 RD 有效含量半定量检测箱, 该方法简单快捷、直观易学、操作简便。

2.1.1 建立 RD 有效含量标准参比图

防老剂 RD 二聚体含量对橡胶性能影响最大, 所以可用二聚体含量反映 RD 有效含量。据资料报道, 国产 RD 二聚体含量最高在 25% 左右。用高效液相色谱法测出 1[#]、2[#] 和 3[#] 样品的二聚体、三聚体及四聚体含量。测定结果分别如表 1 所示。

表 1 样品二聚体、三聚体和四聚体的含量

样品	二聚体 / %	三聚体 / %	四聚体 / %
1 [#]	17.8	11.4	6.0
2 [#]	12.8	5.9	1.4
3 [#]	23.4	12.0	6.9

把已知二聚体含量的样品 1[#]、2[#] 和 3[#] 在同一块薄层板上点样, 由于国内大多数 RD 二聚体含量在此范围内, 故制作成标准参比图。通过将待测样的谱图与标准参比图比较, 可得知待测样二聚体含量的大致范围即半定量测定。所得到的标准参比如图 1 所示。

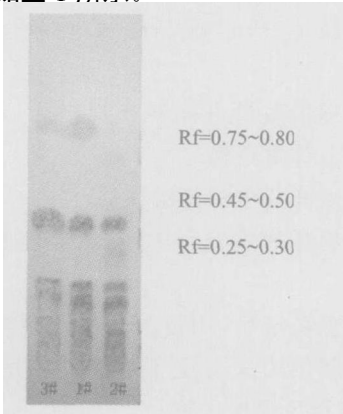


图 1 已知二聚体含量样品的标准参比图

2.1.2 标准参比图的重现性

从表 1 可以看出, 二聚体含量最大的 23.4% 为 3[#], 最小的 12.8% 为 2[#]。所以用薄层色谱半定量法点板时, 从左至右分别为样品 3[#]、1[#] 和 2[#], 如图 1 为显色后的薄层板。分析可知, 三个样品的色谱图显色斑点基本上均呈现蓝色, 但还是有区别的。样品 1[#] 和 3[#] 在比移值 $R_f=0.75\sim0.80$ 处出现浅黄绿色的斑点, 而 2[#] 几乎看不到浅黄绿色斑点且在 $R_f=0.25\sim0.30$ - $R_f=0.45\sim0.50$ 左右时呈蓝色带状, 说明生产工艺不同, 产品各组分含量差异较大; $R_f=0.45\sim0.50$ 处蓝色斑点的大小不同, 颜色深浅不同。且斑点面积越大, 颜色越深, 样品二聚体含量越高。故推测此处斑点面积大小, 颜色深浅可作为二聚体有效含量的半定量依据。

为确定此方法的可靠性, 对已知二聚体含量的样品 1[#]、2[#] 和 3[#] 在同样实验条件下重复三次。如图 2 所示。

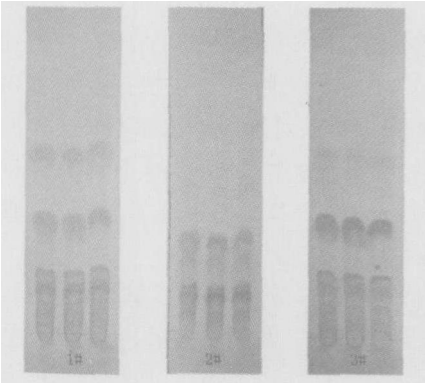


图 2 样品重复三次的薄层色谱图

从图中可以看出, 三个样品重复性好。在相应的比移值 R_f 处, 1[#]、2[#] 和 3[#] 三个样品的斑点面积大小和颜色深浅关系与图 1 相对应的样品谱图一致。实验结果证明, 图 1 已知含量三个样的斑点可作为防老剂 RD 有效含量半定量测定依据的标准参比图; 其中 $R_f=0.45\sim0.50$ 处斑点的面积大小和颜色深浅可作为防老剂 RD 二聚体含量的测定。

2.1.3 待测样品的半定量测定

将未知含量样品 4[#] 在同样薄层色谱实验条件下进行实验, 并与已知 RD 有效含量标准参比图对比, 如图 3 所示。

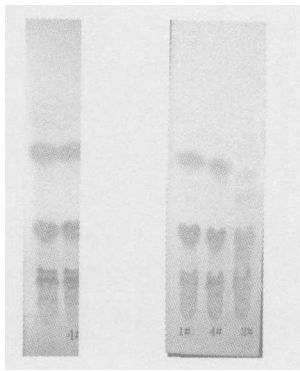


图 3 样品 4[#]重复实验以及与标准参比图的比较

从图中可以看出, 4[#]样品的三次实验结果具有重复性。在 $R_f=0.75\sim0.80$ 处的黄绿色斑点与 1[#]相似, 颜色尤其与 1[#]接近, 说明样品 4[#]与 1[#]工艺相同, 与 2[#]工艺不同, 这一结论得到了该助剂厂的证实。参照图 1 的标准参比图, 对比 $R_f=0.45\sim0.50$ 处斑点面积大小和颜色, 该样品二聚体含量应在 17%~12%之间, 趋近于 17%。

2.1.4 液相色谱法验证

为了验证半定量方法的准确性, 使用 1.4 所述的高效液相色谱实验方法对样品 4[#]进行测定, 得到样品 4[#]二聚体含量为 14.93%, 与薄层色谱半定量法得出的实验结论相吻合。

2.2 RD 有效含量半定量方法的应用

2.2.1 RD 原材料质量检验

RD 产品检测的国家标准包括外观、软化点、加热减量以及灰分, 这些指标并不能衡量 RD 的有效含量, 不能满足使用企业的要求。使用企业在购买产品时就比较盲目, 很可能选购不到高质量的产品。如果按 RD 二聚体含量为 25% 的加入量设计配方, 若购买的产品实际含量只有 12%, 则加入量比设计值要低, 就会影响制品的质量。一方面是 RD 生产企业产品质量的差异, 另一方面是目前橡胶助剂市场鱼目混珠, 掺假助剂比比皆是。RD 应用企业尤其是轮胎企业更应该具备 RD 有效含量的测定手段, 用以筛选 RD 产品质量的优劣, 以保证橡胶制品或轮胎的质量。我们将收集的不同企业的三个 RD 样品进行对比, 发现不同的产品二聚体含量的确有差别。如图 4 所示。

2.2.2 产品质量及生产工艺控制

对于 RD 生产企业, 获得有效含量高的高质量产品非常重要, 一方面能够提高市场竞争力, 另



图 4 不同 RD 样品的半定量色谱图

一方面可以提高产品价格。通过改变工艺路线、改变投料比是获得高质量 RD 的有效途径。如果没有 RD 有效含量测定手段对于质量进行监测, 就难以达到其目的。使用 RD 有效含量半定量检测箱可以在工艺改进和配料比改进过程中筛选出高含量的产品, 再用高效液相色谱仪定量。当工艺、原料配比确定之后, 半定量法还可作为生产质量控制手段, 对生产的每批产品进行抽检, 以防止工艺变化或配料错误等, 确保产品质量的稳定。某助剂厂采用 RD 有效含量半定量检测箱, 用作 RD 二聚体含量的检测手段, 在改进生产工艺及投料比时监控 RD 有效含量的变化, 以确定最佳生产工艺和配料比。结果表明, 该企业优化了生产工艺, 缩短了生产周期, 大幅度提高了 RD 二聚体的有效含量, 目前可达到 25% 左右, 相比使用检测箱前提高了约 10% 以上, 同时该企业已用该检测箱对生产的每批次产品进行抽检, 并保留测定色谱图, 建立产品质量控制库。该企业从不同批次产品中用 RD 有效含量半定量检测箱筛选出 5[#]和 6[#], 二聚体含量均在 23% 左右, 其中 6[#]含量高于 5[#]。为了验证此半定量测定结果的可靠性, 又用高效液相色谱法进行了定量分析。

2.2.3 高效液相色谱法验证

在同样实验条件及进样量下, 采集到的样品 5[#]和 6[#]的高效液相色谱图如图 5 所示。

采用面积归一化法对样品 5[#]和 6[#]的色谱图进行定量分析, 分别得到表 2 和表 3 的数据。

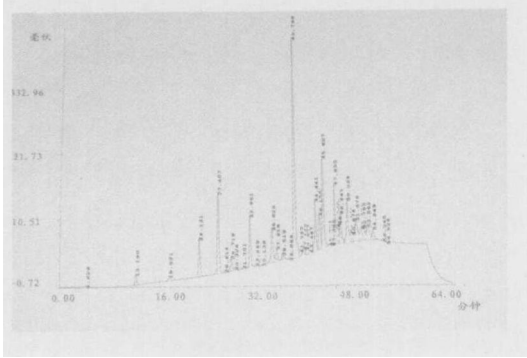
表 2 样品 5[#]的有效含量

名称	保留时间/min	峰面积	含量/%
二聚体	40.798	6237233	22.482
三聚体	45.827	2442504	8.804
四聚体	50.059	1287092	4.639

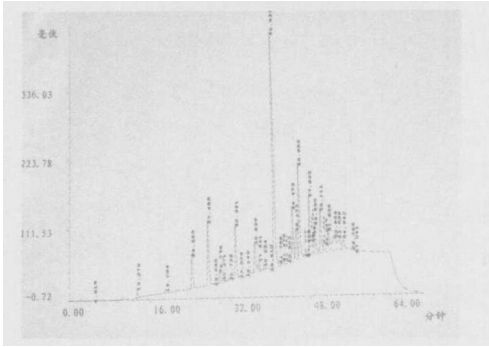
表 3 样品 6# 的有效含量

名称	保留时间/min	峰面积	含量/%
二聚体	40 831	5940258	24 110
三聚体	45 855	2291426	9 300
四聚体	50 111	1122750	4 557

从表 2 和 3 得知, 防老剂 RD 样品 6# 的二聚体含量比样品 5# 高 1.628%。由此可见, 高效液相色谱的分离效果更好, 并且可以定量的得出防老剂 RD 各个主要有效成分的含量, 所得到的二聚体含量值大小关系与薄层色谱半定量法一致。



(a) 样品 5# 的高效液相色谱图



(b) 样品 6# 的高效液相色谱图

图 5 样品 5#、6# 的高效液相色谱图

3 结论

1. 根据薄层色谱 - 目测比较法原理建立了 RD 有效含量半定量测定方法, 实验证明: 定量分辨率在 5% 左右, 并以此技术开发了 RD 有效含量半定量检测箱, 此方法简单快捷、直观易学且操作简便。液相色谱法可以准确获得多聚体各组分的有效含量数值, 但操作难度大, 仪器设备及维护成本高。

2. 薄层色谱半定量法与高效液相色谱法对样品 RD 二聚体有效含量进行测定, 其实验结果的

高低趋势是一致的。

3. RD 有效含量半定量检测箱已在 RD 生产企业成功应用, 通过 RD 有效含量的测定, 优化了生产工艺, 提高了 RD 二聚体的有效含量, 并用于产品质量监控, 筛选出高质量产品

4. 本方法还能够鉴别生产出的 RD 产品工艺是否相同, 这对橡胶企业选择高质量产品, 合理应用 RD 防老剂, 提高橡胶产品质量提供了有效保证。

参考文献: 略

(上接第 22 页) 尽管我们不能公开 Microstep 的测试模拟计划, 但我们公司的研发部门着力于提高实物测试, 其中包括可以利用激光技术提高轮胎质量和平面几何测量。Microstep 也开始生产实验使用的高速均匀测试机械, 目的是在速度高达每小时 320km (199mph) 时测试受力参数。同时, 公司将研发一套测试模具用于测试轮胎表面的集合参数。Hanus 先生还认为: 只有通过实物测试, 我们才能发现轮胎内部的不均匀性。

法规要求也是另外一个坚持进行实物测试的原因。Nave 先生表示: “我们需要与政府法规体系保持一致。”

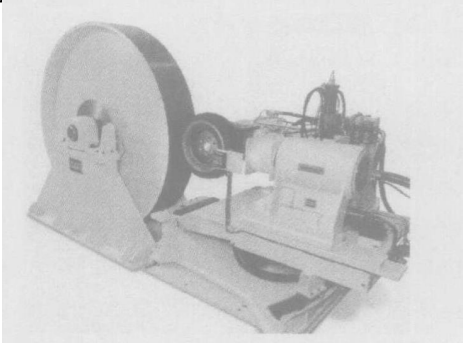


图 2 MTS 公司制造的胎面磨耗模拟系统

因此, 无论我们所研究的对象是车辆, 飞机还是轮胎, 实物测试必不可少, 决不会被模拟测试所取代。

▲8 月 22 日, 经“湖南省出口名牌”专家组评审, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司“益橡机”牌密炼机、压片机、轮胎硫化机、挤出机、胶片冷却装置、成型机、硫化罐、鼓式硫化机、平板硫化机产品获得“湖南省出口名牌”称号。 陈建绥