

防老剂TMQ的总氮含量测定

孙凤娟, 孟庆保, 朱 洁

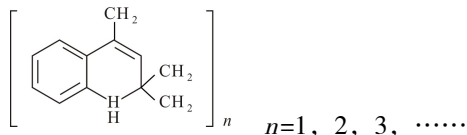
(科迈化工股份有限公司, 天津 300272)

摘要: 介绍防老剂TMQ总氮含量的测试步骤和数据处理方法。结果表明: 本总氮含量测试方法有效; 普通防老剂TMQ的总氮含量控制在7.2%~7.6%之间比较合适, 高有效成分含量防老剂TMQ的最佳总氮含量范围需结合胶料性能确定。

关键词: 防老剂TMQ; 总氮含量; 测试方法

防老剂TMQ性能卓越, 因相对分子质量大, 在长时间高温作用下挥发损失小, 防护效果持久; 对热氧老化有极佳的防护作用, 同时对金属的催化氧化也有极强的抑制作用; 与橡胶相容性好, 不易喷霜。防老剂TMQ已经在国内橡胶防老剂市场占据了主导地位, 是子午线轮胎用防老剂主要品种之一, 可单独使用, 也可与对苯二胺类防老剂4010NA或4020等并用。

防老剂TMQ的合成原料为苯胺和丙酮, 合成反应机理相当复杂。苯胺和丙酮发生缩合反应先生成单体2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉, 单体再发生聚合反应生成2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的聚合物, 结构式如下:



在缩合反应中除生成2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉外, 还可能形成其他喹啉类的单体如2,2,4-三甲基喹啉、2,3,4-三甲基喹啉、2,4-二甲基喹啉。苯胺不仅氮原子上的2个自由电子很活泼, 苯胺邻对位的氢原子也较活泼。因此丙酮和苯胺的缩合反应多数发生在氨基上, 但在一定条件下也可能发生在对位上, 生成异丙基苯胺、异丙基二苯胺(IBA)或其他一些复杂的伯胺类化合物。因此防老剂TMQ的组分亦异常复杂, 多达50多种。苯胺加成产物会提高防老剂TMQ的碱度, 影响其活

性, 从而影响胶料的焦烧安全性; 苯胺和丙酮发生副反应生成的异丙基苯胺、异丙基二苯胺及其他伯胺化合物等则有害健康, 因此需要控制碱性胺化合物含量。在现行的防老剂TMQ国家标准中, 外观、软化点、加热减量、灰分含量和乙醇不溶物含量是必检项目, 异丙基二苯胺含量和二、三、四聚体含量等项目则根据客户要求进行检测。这些项目指标并不能反映防老剂TMQ的碱度, 不足以全面衡量防老剂TMQ的质量, 已经无法满足客户的要求, 亟待一种快速、有效的检测手段来表征防老剂TMQ的碱度。

本企业在努力提高防老剂TMQ的二、三、四聚体含量的同时, 开展了碱度即总氮含量的测定方法研究。

1 总氮含量测定方法

根据防老剂TMQ的反应机理, 无论是有效物质还是杂质都含有氮元素, 而且不同反应的产物氮含量是不一样的。防老剂TMQ中所含的物质是有机弱碱, 用酸性溶剂可以使有机弱碱强化, 然后进行高氯酸标准溶液无水滴定, 能够达到测定防老剂TMQ碱度的目的。一般在有机碱性物质测定时, 常采用冰醋酸(HOAc)为溶剂, 采用高氯酸的冰醋酸($\text{HClO}_4\text{-HOAc}$)溶液为滴定剂, 配制滴定剂时带入的水分通过加入一定量的醋酸酐除去, 用电位滴定法测定终点。 $\text{HClO}_4\text{-HOAc}$ 滴定剂一般用邻苯二甲酸氢钾作为基准物质进行标定。

1.1 主要试剂和仪器

试剂：HOAc、醋酸酐、HClO₄（含量70%~72%）、邻苯二甲酸氢钾（基准试剂）、结晶紫HOAc溶液（指示剂，2 g·L⁻¹）。

仪器：雷磁PHS-25酸度计、217型参比电极、玻璃电极、磁力搅拌器、50 mL滴定管（最小分度0.05 mL）。

试验所用的量具和容器应在110~120℃烘2 h，充分干燥。

1.2 试验步骤

1.2.1 HClO₄-HOAc标准溶液的配制和标定

取1000 mL烧杯1个，加入800 mL HOAc和8.5 mL HClO₄，混匀，缓缓滴加醋酸酐23 mL，混匀，冷却至室温。再加HOAc稀释至1000 mL，转移至试剂瓶中，放置24 h使醋酸酐与溶液中的水充分反应。

将配制好的HClO₄-HOAc标准溶液倒入滴定管的储液瓶中并充至滴定管的零刻度线。

准确称取已在110℃干燥2 h的邻苯二甲酸氢钾约0.16 g置于125 mL锥形瓶中，加HOAc 20 mL，使其完全溶解，加结晶紫指示剂1滴，用待标定的HClO₄-HOAc溶液滴定，溶液颜色由紫色变为蓝色即为终点。

HClO₄-HOAc标准溶液的浓度根据式（1）计算：

$$C = \frac{m \times 1000}{204.2 \times V} \quad (1)$$

式中 c ——HClO₄-HOAc溶液的浓度，mol·L⁻¹；

m ——邻苯二甲酸氢钾质量，g；

V ——滴定至终点消耗的HClO₄-HOAc标准溶液体积，mL。

另取20 mL HOAc按上述步骤进行空白滴定，得到值用于校正。

1.2.2 电位滴定

准确称取0.4 g待测试样，置于150 mL烧杯中，用50 mL丙酮溶解，放入搅拌磁子，将玻璃电极和饱和甘汞电极浸入溶液中，并与酸度计（使用mV档）连接，将滴定管尖端插进溶液中，开动电磁搅拌器，测定并记录起始电动势 E 。以HClO₄-HOAc标准溶液滴定并记录相应的 E 值，直至超过计量点

数毫升为止。

同时，按上述步骤进行空白滴定，得到值用于校正。

1.2.3 数据处理

以加入的HClO₄-HOAc标准溶液体积为横坐标，相应的 E 值为纵坐标，绘制滴定曲线，并根据滴定曲线确定终点。

总氮含量以氮的质量分数计，按式（2）计算：

$$W = \frac{(V - V_0)cM}{m \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中 w ——氮的质量分数，%；

V ——至滴定终点消耗的HClO₄-HOAc标准溶液体积，mL；

V_0 ——空白滴定中消耗的HClO₄-HOAc标准溶液体积，mL；

M ——氮的摩尔质量，14 g·mol⁻¹；

m ——试样质量，g。

2 防老剂TMQ总氮含量测定

采用上述方法对不同有效成分含量防老剂TMQ的总氮含量进行测定，检测结果见表1。

从表1可以看出：普通防老剂TMQ的总氮含量在7.2%~7.6%之间，高有效成分含量防老剂TMQ的总氮含量在7.8%~8.0%之间。

根据防老剂TMQ的合成机理，防老剂TMQ组分非常复杂，而且以目前的技术手段难以判断出所有组分及其含量，所以无法从组成上推断出总氮含量的理论值。

简单地假设防老剂TMQ由2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉单体的聚合物和异丙基二苯胺组成。无论 n 为多少，2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉聚合物的氮含量为 $14 \div 173.25 \times 100\% = 8.1\%$ ，异丙基二苯胺的氮含量为 $14 \div 226.24 \times 100\% = 6.19\%$ ，规定异丙基的含量为0.5%，如果总氮含量为7.2%~7.6%，则2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉聚合物的含量为88.5%~93.4%。经使用证明，总氮含量控制在7.2%~7.6%的普通防老剂TMQ质量较高。高有效成分含量防老剂TMQ的性能与总氮含量的关系还需要进一步研究，最佳总氮含量范围有待结合胶料性能进行确定。

表1 不同有效成分含量防老剂TMQ的总氮含量检测结果

%

序号	二聚体含量	三聚体含量	四聚体含量	二聚体+三聚体+ 四聚体含量	游离胺含量	异丙基二苯胺 含量	总氮含量
1	22.17	11.04	7.18	40.39	0.03	0.16	7.25
2	21.67	12.32	6.56	40.55	0.03	0.17	7.33
3	21.57	12.12	7.80	41.49	0.02	0.18	7.36
4	22.32	12.19	7.21	41.72	0.01	0.13	7.39
5	21.49	12.80	7.76	42.05	0.01	0.26	7.41
6	21.47	12.29	8.44	42.20	0.03	0.20	7.42
7	23.52	12.21	7.28	43.01	0.02	0.29	7.39
8	22.56	12.90	7.56	43.02	0.28	0.26	7.45
9	22.63	13.04	7.99	43.66	0.73	0.26	7.59
10	21.47	14.29	8.44	44.20	0.73	0.26	7.59
11	22.87	14.12	7.80	44.79	0.03	0.16	7.55
12	22.97	14.02	8.39	45.38	0.03	0.17	7.43
13	22.63	15.04	7.99	45.66	0.28	0.26	7.55
14	24.52	14.21	7.28	46.01	0.01	0.13	7.55
15	23.49	14.80	7.76	46.05	0.03	0.20	7.58
16	23.00	15.19	8.21	46.40	0.02	0.29	7.59
17	24.14	14.90	7.56	46.60	0.01	0.26	7.57
18	24.17	15.04	8.18	47.39	0.02	0.18	7.55
19	46.36	19.56	12.32	78.24	0.03	0.04	7.92
20	50.02	20.62	11.23	81.87	0.05	0.07	7.86
21	48.89	24.89	10.32	84.10	0.03	0.06	7.89

3 结语

防老剂TMQ的组分非常复杂,在常规指标检测的基础上结合总氮含量的测定,可以更好地保

证防老剂TMQ的质量。结果表明:本总氮含量测试方法有效;普通防老剂TMQ的总氮含量控制在7.2%~7.6%比较合适,高有效成分含量防老剂TMQ的最佳总氮含量范围需结合胶料性能确定。

Determination of Total Nitrogen Content of Antioxidant TMQ

Sun Fengjuan, Meng Qingbao, Zhu Jie

(Kemai Chemical Co., Ltd., Tianjin 300272, China)

Abstract: The test procedure and data processing method for the determination of the total nitrogen content of antioxidant TMQ were introduced. The experimental results demonstrated that the test method was effective. The total nitrogen content of ordinary antioxidant TMQ was controlled in the range of 7.2% to 7.6%. However, for antioxidant TMQ which had a high content of active ingredient, the best range of total nitrogen content had to be designed by considering the properties of the rubber compounds.

Keywords: antioxidant TMQ; total nitrogen content; test method