

硫化胶中防焦剂CTP的高效液相色谱检测法

李海燕, 李淑娟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 采用高效液相色谱(HPLC)分析防焦剂CTP及其在硫化胶中的分解产物, 并采用气相色谱/质谱联用(GC/MS)分析方法确定硫化胶中防焦剂CTP分解产物, 建立硫化胶中防焦剂CTP的HPLC分析方法。

关键词: 防焦剂CTP; 高效液相色谱法; 气质联用分析; 硫化胶; 分解产物

胶料在贮存或加工过程中因受热的作用发生早期硫化(交联), 失去流动性和再加工性, 这就是焦烧现象。焦烧是橡胶加工过程中常见的问题之一, 特别是在胶料的高温、快速、高效加工工艺中和配用容易引起焦烧的配合剂时, 更容易发生。现在广泛认为, 配用防焦剂是最简单易行的防止焦烧的方法。因此, 防焦剂成为提高橡胶加工安全性的一种重要操作助剂, 次磺酰胺类防焦剂CTP是最优异的防焦剂。

防焦剂CTP的化学名称为N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺。在硫化反应初期分解生成邻苯二甲酰亚胺。本工作采用高效液相色谱(HPLC)与气相色谱/质谱联用(GC/MS)分析方法对防焦剂CTP及其硫化胶(包括实际轮胎硫化胶)中防焦剂CTP的分解产物进行分析, 建立硫化胶中防焦剂CTP的HPLC分析方法。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

LC-4A型HPLC仪, 日本岛津公司产品; C18反相色谱柱和超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司产品; 甲醇, 色谱纯, 百灵威化学技术有限公司; 防焦剂CTP, 实验室收集样品。

1.2 试样制备

(1) 取少量防焦剂CTP, 以甲醇为溶剂配置成溶液, 待测。

(2) 将硫化胶剪成约1 mm³的小颗粒, 分别置于试管中, 以甲醇为溶剂, 超声波振荡一定时间。取抽提液, 待测。

1.3 测试方法

HPLC仪的测试条件: 流动相为甲醇和水(二次蒸馏水), 经滤膜过滤, 并进行脱气, 流量为1.0 mL·min⁻¹; 进样量为10 μL; 检测波长为254 nm; 柱温为30℃, 温差控制在2℃左右。

由于HPLC仪存在系统误差, 测得的吸收峰保留时间有误差, 所以本研究采用时间范围表示保留时间。

2 结果与讨论

2.1 防焦剂CTP的分析

(1) HPLC分析

防焦剂CTP在高温条件下易分解, 因此应避免高温贮存。工业产品中, 防焦剂CTP含量大于97%。将不同厂家生产的防焦剂CTP配置成甲醇溶液, 进行HPLC分析, 结果如图1所示, 可以看出: 4个不同厂家生产的防焦剂CTP纯度不高, 保留时间为11~12 min处的吸收峰为防焦剂CTP对应的吸收峰, 保留时间2.6~2.7 min和5~5.5 min处的吸收峰对应的物质可能分别是邻苯二甲酰亚胺和二硫代二环己烷。

(2) GC/MS分析

将防焦剂CTP以甲醇为溶剂配置成溶液, 进行GC/MS分析。检测到主要物质有2种: 邻苯二甲酰

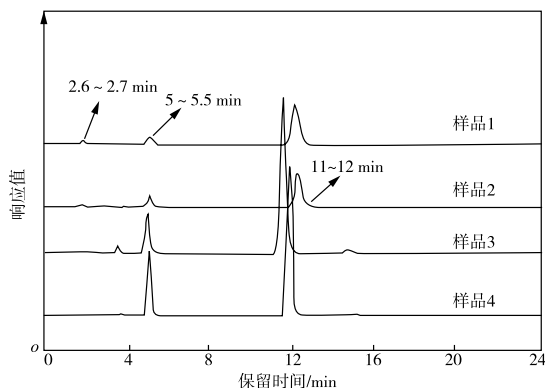
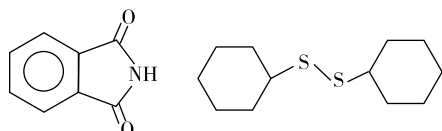


图1 不同厂家防焦剂CTP的HPLC谱

亚胺和二硫代二环己烷，其对应的分子结构分别如下：



即防焦剂CTP在加热条件下不稳定，易发生分解，其分解产物主要为以上2种物质。

可以得出：工业生产的防焦剂CTP纯度不高，含有杂质；防焦剂CTP在加热条件下易发生分解；液相色谱中保留时间2.6~2.7 min和5~5.5 min处的吸收峰对应邻苯二甲酰亚胺和二硫代二环己烷。

2.2 硫化胶中防焦剂CTP的HPLC法分析

2.2.1 分析方法

配方A与A-1和配方B与B-1分别为对比配方，其中配方A和B无防焦剂CTP，配方A-1和B-1有0.1份的防焦剂CTP。4个配方硫化胶抽出物溶液的HPLC谱如图2所示。可以看出：添加防焦剂CTP的配方A-1和B-1硫化胶增加了保留时间2.6~2.7 min处的吸收峰，该吸收峰对应的物质为防焦剂CTP的分解产物邻苯二甲酰亚胺和二硫代二环己烷。

2.2.2 方法验证

(1) 已知配方硫化胶

取已知配方轮胎硫化胶C, D, E, F，分别对其抽出物溶液进行HPLC分析，结果如图3所示。可以看出，配方C, E和F硫化胶在保留时间2.6~2.7 min处有明显吸收峰，而配方D硫化胶则无吸收峰。这说明配方C, E, F胶料中加有防焦剂CTP，而配方D胶料中则未加入。该分析结果与胶料实际情况相符合。

(2) 未知配方硫化胶

取1[#], 2[#], 3[#]和4[#]未知配方硫化胶进行HPLC分析，结果如图4所示。可以看出，1[#]和2[#]配方硫化胶在保留时间2.6~2.7 min处无吸收峰，3[#]和4[#]配方硫化胶在保留时间2.6~2.7 min处有明显吸收峰。采用GC/MS分析，1[#]和2[#]配方硫化胶未检测到防焦剂CTP

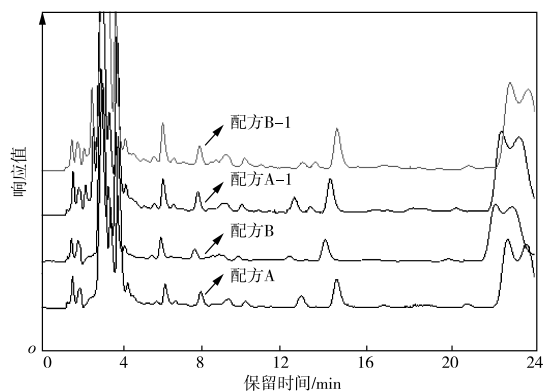


图2 不同配方硫化胶的HPLC谱

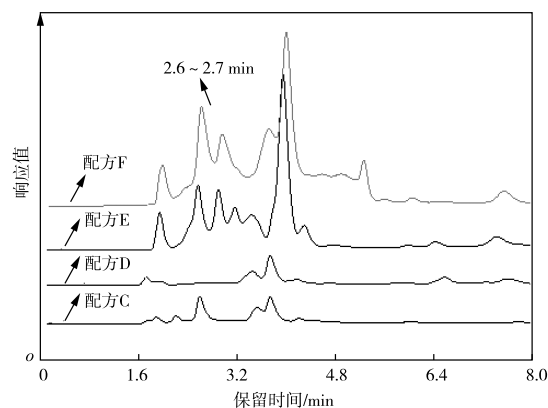


图3 已知配方硫化胶的HPLC谱

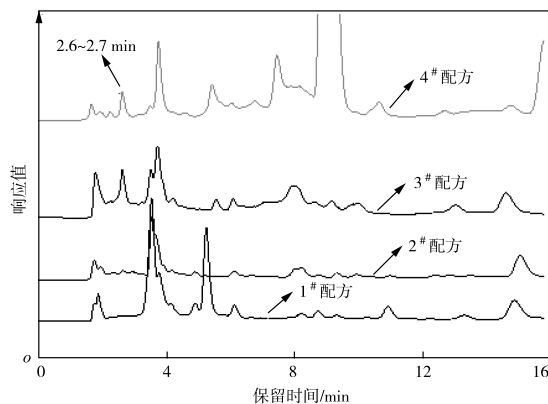
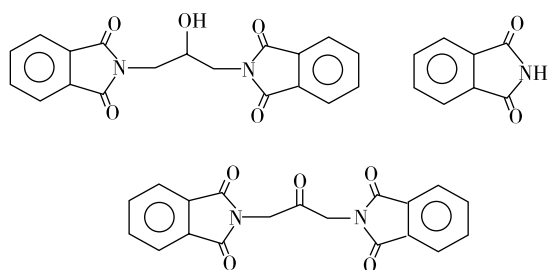


图4 未知配方硫化胶料对应的HPLC谱

的分解产物,而3[#]和4[#]配方硫化胶中检测到多种防焦剂CTP的分解产物,其分子结构如下:



通过以上分析说明,硫化胶HPLC谱图中保留时间2.6~2.7 min处有无吸收峰可以作为判断硫化胶中是否加入防焦剂CTP的依据。

3 结论

通过硫化胶HPLC分析可以得出,在确定的液相条件下,可通过保留时间2.6~2.7 min处有无吸收峰来判断胶料中是否加入防焦剂CTP。

HPLC Analysis of Anti-scorch Agent CTP in Vulcanizates

Li Haiyan, Li Shujuan

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The high-performance liquid chromatography (HPLC) method for the analysis of anti-scorching agent CTP in vulcanizates was established. The CTP and its decomposition products in the vulcanizates were analyzed by HPLC, and the decomposition products were also analyzed and identified by using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) analysis method.

Keywords: anti-scorch agent CTP; HPLC; GC/MS; vulcanizates; decomposition product

信息·资讯

万达集团ECED商标通过省著名商标评审

万达集团ECED轮胎商标已顺利通过山东省著名商标评审。这意味着集团轮胎“商标团”新增1名成员,轮胎商标多达17种。

2013年山东省著名商标评审工作较往年有较大改动,从以往的不限地区报送数量改为限地区报送数量,此项举措说明山东省工商局更加注重商标战略的区域平衡及申报材料的质量。

近年来,万达集团始终按照“培育一批、申报一批、储备一批”的要求,积极实施“三名(驰名、著名、知名)”商标品牌战略。截至目前,万达集团在国内累计注册商标200余个,国外累计注册商标100余件,商标注册类别涉及45类,拥有商标数量位居全市前列,集团商标战略呈现出良好的发展态势。 徐兴国