

新型防老剂TMPPD耐迁移性能的研究

李淑娟¹,何有圣²,范山鹰¹,李辉²,陈新民²

(1.北京橡胶工业研究设计院,北京 100143;2.江苏圣奥化学科技有限公司,上海 201204)

摘要:以天然橡胶(NR)硫化胶为例,采用高效液相色谱法研究新型防老剂TMPPD在硫化胶中的耐迁移性能,并与防老剂6PPD和IPPD进行对比。结果表明:随着迁移时间延长,防老剂TMPPD的迁移量增大,但总迁移量不大;3种防老剂中,防老剂TMPPD的耐迁移性能最佳,防老剂6PPD最差。

关键词:对苯二胺类防老剂;防老剂TMPPD;高效液相色谱;耐迁移性能

中图分类号:TQ330.38⁺2;O657.7⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)07-46-03

对苯二胺类防老剂对热、氧、臭氧、光等具有良好的防护效果,被广泛应用于轮胎及橡胶制品中。不同分子结构的对苯二胺防老剂溶解度相差较大,其差异主要体现在防老剂的迁移和析出上,直接影响防老剂的防护效果以及轮胎和橡胶制品的使用寿命,因此研究对苯二胺类防老剂的耐迁移性能具有实际意义。江苏圣奥化学科技有限公司研发的新型对苯二胺类防老剂TMPPD[2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基对苯二胺)-1,3,5-三嗪]具有优良的防护性能。

本工作采用高效液相色谱法研究防老剂TMPPD在硫化胶中的耐迁移性能,同时与防老剂6PPD和IPPD进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

防老剂TMPPD,6PPD和IPPD,江苏圣奥化学科技有限公司产品。甲醇,色谱纯,百灵威化学技术有限公司产品。天然橡胶(NR),牌号SCR1;丙酮,分析纯;去离子水,三级,市售品。

1.2 主要仪器

LC-4A型高效液相色谱仪,日本岛津公司产品。

作者简介:李淑娟(1980—),女,山西太谷人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事薄层色谱分析及橡胶检测方面的研究工作。

1.3 配方

(1)防老剂硫化胶试样

NR 100,炭黑 40,氧化锌 3,硬脂酸 1,防老剂(变品种) 5,硫黄 1.8,促进剂NS 1.2。

(2)空白硫化胶试样

NR 100,碳酸钙 20,钛白粉 20,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.8,促进剂NS 1.2。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。

一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→氧化锌、硬脂酸→炭黑或碳酸钙和钛白粉→排胶(140~160℃)。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂NS、防老剂→薄通5次→下片。

胶料硫化条件为151℃×25 min。

1.5 测试分析

采用高效液相色谱法对试样进行定量分析,试验采用C₁₈色谱柱,波长为254 nm,流动相为不同比例的甲醇/水溶液,流速为1.0 mL·min⁻¹,标准溶液浓度依次为0.01,0.03,0.05,0.07和0.10 mg·mL⁻¹,进样量为20 μL,分别绘制标准曲线及得出线性回归方程。

防老剂TMPPD,6PPD和IPPD含量的标准曲线回归方程如表1所示(x为防老剂含量,y为曲线峰

表1 3种防老剂含量的标准曲线回归方程

项 目	防老剂TMPPD	防老剂6PPD	防老剂IPPD
标准曲线回			
归方程	$y=3\ 77.3x$	$y=3\ 414.4x$	$y=2\ 555.6x$
相关因数	0.994 8	0.993 0	0.992 3

面积)。从表1可以看出,在试验的低含量区域,3种防老剂含量标准曲线的相关因数均能达到0.99以上,这说明采用液相色谱法进行防老剂TMPPD,6PPD和IPPD定量分析是可行的。

2 结果与讨论

2.1 迁移试验方法

将防老剂硫化胶试样与空白硫化胶试样重叠,并在重叠试样两面盖上市滤纸,放入平板硫化机模具中,合模后对重叠试样施加一定压力,考察室温下加压放置5,10,20和30 d,防老剂从其硫化胶试样向空白硫化胶试样迁移的情况。

取一定量的迁移后的空白硫化胶试样,并剪成小颗粒,进行索氏抽提,用甲醇/水溶液溶解抽出物,采用高效液相色谱法测定相应防老剂含量。

2.2 防老剂TMPPD

防老剂TMPPD硫化胶试样与空白硫化胶试样重叠放置30 d,防老剂硫化胶试样表面滤纸的颜色几乎未变,将滤纸剪碎进行索氏抽提,用甲醇溶解抽出物,甲醇溶液也基本无色,说明防老剂TMPPD几乎未迁移到滤纸上。

防老剂TMPPD迁移不同时间的空白硫化胶试样抽出物的液相色谱如图1所示(对比样为防老剂

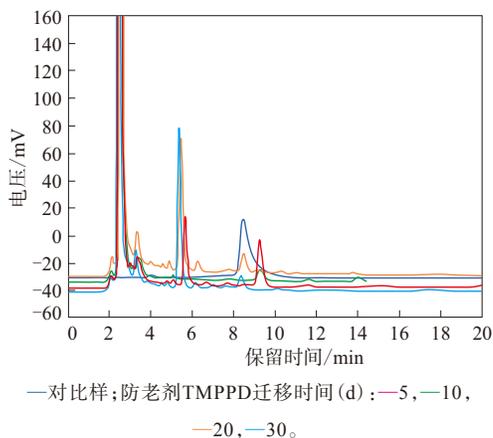


图1 防老剂TMPPD迁移不同时间的空白硫化胶试样抽出物的液相色谱

TMPPD直接加入甲醇溶液中制成)。从图1可以看出,防老剂TMPPD从其硫化胶试样向空白硫化胶试样有轻微迁移,随着时间延长,迁移量呈增大趋势,但总迁移量不大。

计算得出的放置5,10,20和30 d的空白硫化胶试样中防老剂TMPPD含量分别为7.7,4.8,38.6和36.5 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可知,随着迁移时间延长,防老剂TMPPD迁移量不是成比例增大,而是在10~20 d这一阶段激增。

要说明的是,由于有部分防老剂附着在滤纸上,因此防老剂的实际迁移量比从空白硫化胶试样中抽提出的量更大。

2.3 防老剂6PPD

防老剂6PPD硫化胶试样与空白硫化胶试样重叠放置30 d,防老剂硫化胶试样表面滤纸的颜色显著加深,说明防老剂6PPD向滤纸大量迁移。

防老剂6PPD迁移不同时间的空白硫化胶试样抽出物的液相色谱如图2所示(对比样为防老剂6PPD直接加入甲醇溶液中制成)。计算得出的放置5,10,20和30 d的空白硫化胶试样中防老剂6PPD含量分别为596.0,2 738.5,1 105.8和238.0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图2和以上数据可以看出:防老剂6PPD的迁移量较大;随着迁移时间延长,迁移量先增大后减小,在迁移10 d时,迁移量达到最大。

2.4 防老剂IPPD

防老剂IPPD硫化胶试样与空白硫化胶试样重叠放置30 d,防老剂硫化胶试样表面滤纸的颜色发

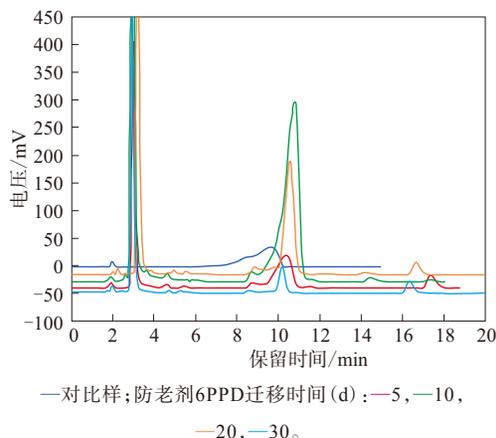


图2 防老剂6PPD迁移不同时间空白硫化胶试样抽出物的液相色谱

生变化,但变色程度不大,说明防老剂IPPД逐渐向滤纸进行迁移,但迁移量较小。

防老剂IPPД迁移不同时间的空白硫化胶试样抽出物的液相色谱如图3所示(对比样为防老剂IPPД直接加入甲醇溶液中制成)。计算得出的迁移5,10,20和30 d的空白硫化胶试样中防老剂IPPД含量分别为35.9,158.5,214.4和404.8 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图3和以上数据可以看出,随着迁移时间延长,防老剂IPPД迁移量呈现线性增大,在迁移30 d时,迁移量达到最大。

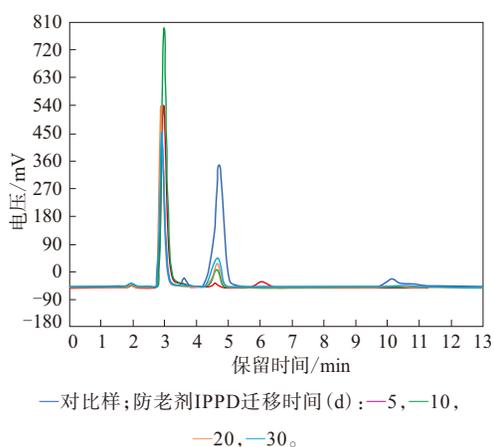


图3 防老剂IPPД迁移不同时间空白硫化胶试样抽出物的液相色谱

2.5 迁移量对比

3种硫化胶的防老剂迁移量统计如表2所示。从表2可以看出:迁移时间相同时,防老剂TMPPD

表2 硫化胶的防老剂迁移量

迁移时间/d	迁移量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	防老剂TMPPD	防老剂6PPD	防老剂IPPД
5	7.7	596.0	35.9
10	4.8	2 738.5	158.5
20	38.6	1 105.8	214.4
30	36.5	238.0	404.8

的迁移量最小;迁移时间为5,10和20 d时,防老剂6PPD的迁移量最大;迁移时间为30 d时,防老剂IPPД的迁移量最大。

综上所述,防老剂从其硫化胶试样迁移到空白硫化胶试样是一个动态过程,随着时间延长,3种防老剂的迁移量变化规律并不一致。分析原因,这可能是由于防老剂TMPPD的相对分子质量较大,与胶料的相容性较好,耐迁移性能较好;防老剂6PPD在胶料中的双向动态迁移现象更显著,随着迁移时间延长,防老剂可能又从空白硫化胶试样迁移回硫化胶试样;防老剂IPPД析出至硫化胶试样表面时极易结晶,使其迁移速率变慢,而结晶后的固体因团聚在一起又阻碍其继续向空白硫化胶试样迁移。

3 结语

与防老剂6PPD和IPPД相比,新型对苯二胺类防老剂TMPPD在硫化胶中的耐迁移性能最佳,其应用前景良好。

收稿日期:2016-03-18

Migration Resistance of Novel Antioxidant TMPPD

LI Shujuan¹, HE Yousheng², FAN Shanying¹, LI Hui², CHEN Xinmin²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Jiangsu Sinorgchem Technology Co., Ltd, Shanghai 201204, China)

Abstract: In this study, the migration of novel antioxidant TMPPD in the vulcanized NR was investigated by using high performance liquid chromatography and compared with antioxidant 6PPD and IPPD. The results showed that, with prolonged migration time, antioxidant TMPPD migration increased, but the total amount was little. Among the three kinds of antioxidant, antioxidant TMPPD showed the best migration resistance while antioxidant 6PPD had the worst.

Key words: p-phenylene diamine antioxidant; antioxidant TMPPD; high performance liquid chromatography; migration resistance