

高效液相色谱法测定防老剂 TMQ 组分

杜建国, 吕咏梅

(中国石化集团南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210044)

摘要:采用高效液相色谱法测定防老剂 TMQ 中的有效组分和杂质含量。试验条件如下:流动相 体积比为 50 : 50 的乙腈/水(含 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基溴化铵)混合溶液梯度洗脱, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长 254 nm 。试验结果表明, 各组分测定值在质量浓度 $0.75 \sim 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好, 相对标准偏差小于 5%。

关键词:防老剂 TMQ; 高效液相色谱法; 组分

中图分类号: TQ330.38⁺2; O657.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)05-0305-03

防老剂 TMQ(2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物)为浅棕色至琥珀色片状或颗粒,溶于乙醇、苯和丙酮等有机溶剂,不溶于水,微溶于石油烃,无毒、可燃。防老剂 TMQ 广泛应用于氯丁橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶等合成橡胶及天然橡胶制品中,具有抗热氧老化、抗屈挠龟裂等作用。在防老剂 TMQ 有效组分测定方面,美国 ASTM 标准采用化学滴定法测定其中的基本氮含量^[1],日本住友公司采用填充柱气相色谱法,米其林公司采用高效液相色谱法测定其中的有害物质异丙基二苯胺含量。

本工作采用高效液相色谱法对防老剂 TMQ 中的有效组分和杂质含量进行测定。

1 实验

1.1 试剂

乙腈(色谱纯),美国 Tedia 公司产品;四丁基溴化铵(质量分数为 0.99),市售品。

1.2 测试仪器及条件

Agilent 1200 型高效液相色谱仪,配 DAD 二级管阵列检测器,Agilent 色谱工作站。色谱条件如下:色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C18 ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$ i. d.);流动相 开始为体积比 50 : 50 的乙腈/水(含 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基溴化铵)混合溶液,然后在 50 min 内,逐渐增加乙腈比

例,最后变为 100% 乙腈,保持 10 min;流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;波长 254 nm ;进样量 $20 \mu\text{L}$ 。

1.3 测定方法

称取研细的防老剂 TMQ 试样 0.010 g (质量精确至 0.1 mg)于 10 mL 容量瓶中,用 8 mL 乙腈溶解并用水稀释至刻度。

待仪器各项操作条件稳定后,用微量注射器吸取试样溶液 $20 \mu\text{L}$ 注入进样阀中,待出峰完毕后,用峰面积归一化法进行定量计算。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

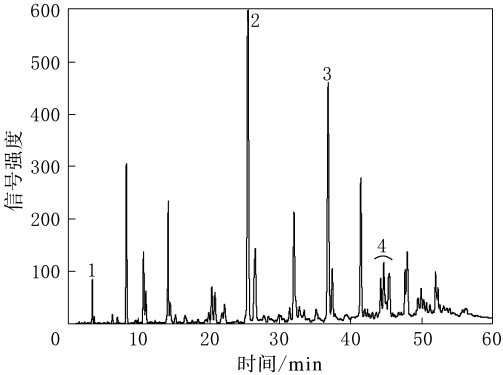
对四氢呋喃/水体系和乙腈/水体系分别进行试验,结果发现在乙腈/水体系条件下,色谱峰峰形较好,由于四氢呋喃易氧化,因此选择乙腈/水体系。由于防老剂 TMQ 的组分复杂,等梯度洗脱无法将各组分很好地分离,因此采用梯度分析。防老剂 TMQ 组分中含有胺类基团,在 C18 色谱柱上吸附导致色谱峰拖尾,因此在流动相水中加入四丁基溴化铵,可对防老剂 TMQ 中的各组分进行良好分离,峰形尖锐对称。

2.2 定性分析

防老剂 TMQ 中的组分主要为单体、单体聚合得到的二聚体、三聚体和四聚体以及单体与过量的丙酮、苯胺反应得到的一些副产物。其中,二聚体、三聚体和四聚体为有效组分,异丙基二苯胺为有害杂质。

通过高效液相色谱对防老剂 TMQ 的有效组分和杂质进行定性分析,高效液相色谱如图 1 所

作者简介:杜建国(1966—),男,江苏靖江人,中国石化集团南京化学工业有限公司高级工程师,硕士,从事标准化及化学分析工作。



1—异丙基二苯胺;2—二聚体;3—三聚体;4—四聚体。

图 1 防老剂 TMQ 的高效液相色谱

示。用质谱进一步确认,并依据有关资料对组分进行了鉴定,定性结果见表 1。

2.3 检测波长的选择

用二极管阵列检测器对防老剂 TMQ 组分进行波长扫描,异丙基二苯胺最大吸收在 242 nm 处,二聚体在 234 nm 附近有最大吸收,考虑到异丙基二苯胺的含量低,为了提高微量杂质的检测

表 1 防老剂 TMQ 高效液相色谱/质谱定性结果

编 号	保留时间/min	相对分子质量	化合物名称
1	3.3	226	异丙基二苯胺
2	25.0	346	二聚体
3	36.4	519	三聚体
4	43.9	692	四聚体
5	44.4	692	四聚体
6	45.1	692	四聚体

灵敏度,适当增大试样的进样量,同时又能使二聚体含量不超出检测器的线性范围,选择通用波长 254 nm 为检测波长。

2.4 方法的线性关系

称取 0.150 g(质量精确至 0.1 mg)防老剂 TMQ 试样于 10 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容。摇匀后分别移取 0.50,0.65,0.80 和 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中。用 8 mL 乙腈稀释并用水定容,得到质量浓度分别为 0.750,0.975,1.200 和 1.500 g·L⁻¹ 的系列溶液。进样分析,组分测定的线性关系方程和相关因数见表 2。由表 2 可见,试样质量浓度在 0.750~1.500 g·L⁻¹ 范围内,方法的线性关系良好。

表 2 防老剂 TMQ 组分测定的线性方程和相关因数

组 分	线性范围/ (g·L ⁻¹)	相关因数	线性方程
异丙基二苯胺	0.750~1.500	0.999 7	y=90.782x+5.947
二聚体	0.750~1.500	0.999 6	y=15 452x+1 391.7
三聚体	0.750~1.500	0.999 7	y=8 888.2x+301.33
四聚体	0.750~1.500	0.999 5	y=4 131.8x+150.02

2.5 精密度试验

制备 1 份防老剂 TMQ 试样溶液,连续 4 次测定结果见表 3。结果表明实验室内的精密度良好。

2.6 重复性试验

制备 8 份防老剂 TMQ 试样溶液,测试结果见表 4。结果表明本方法测定结果的重复性良好。

表 3 精密度试验数据

组 分	序号				平均值	标准偏差	相对标准偏差
	1	2	3	4			
异丙基二苯胺	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24	0.005 0	2.11
二聚体	24.26	24.28	24.08	24.07	24.17	0.113 0	0.47
三聚体	15.28	15.23	15.00	15.00	15.13	0.148 6	0.98
四聚体	7.55	7.46	7.42	7.46	7.47	0.055 0	0.74
二、三、四聚体总量	47.09	46.97	46.50	46.53	46.77	0.301 6	0.64

表 4 重复性试验数据

组 分	序号								平均值	标准偏差	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7	8			
异丙基二苯胺	0.18	0.16	0.17	0.18	0.16	0.17	0.18	0.17	0.17	0.008 2	4.80
二聚体	25.62	25.71	25.99	25.67	25.65	25.71	25.79	25.69	25.71	0.058 9	0.23
三聚体	14.50	14.56	14.76	14.52	14.54	14.59	14.65	14.61	14.60	0.045 7	0.31
四聚体	7.08	7.10	7.17	7.10	7.08	7.10	7.12	7.10	7.10	0.016 3	0.23
二、三、四聚体总量	47.20	47.37	47.92	47.29	47.27	47.40	47.56	47.40	47.41	0.118 7	0.25

3 结语

采用高效液相色谱法测定防老剂 TMQ 中的有效组分和杂质含量, 试验结果表明, 该方法稳定、可靠, 测定结果重复性好, 能满足防老剂 TMQ 的质量控制要求。

巴陵石化将改建 3 万 t 溶聚丁苯橡胶装置

中图分类号: TQ333.1 文献标志码: D

中国石化集团公司日前已批复巴陵石化改造建设一套具有自主知识产权的年产 3 万 t 溶聚丁苯橡胶(SSBR)工业化生产装置, 该装置整体技术处于国际先进水平, 这将为国产高品质节能环保轮胎发挥积极作用。

该项目将采用自主研发技术, 发挥合成橡胶事业部拥有全球单套年产能最大的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)生产装置的优势, 将其中一条生产线改造为年产 3 万 t SSBR 工业化生产线。项目实施后, 可进一步推进年产 20 万 t SBS 装置产品结构调整, 实现 SBS 装置多功能化。

近年来, 巴陵石化实施差异化、高端化绿色低碳发展战略, 全力推进合成高技术含量、高附加值、绿色环保橡胶新品种、新牌号的科研攻关和工业试验, 从 SBS 牌号的精细化、系列化方面进行调整, 并对部分 SBS 装置进行适应性改造, 达到联产 SSBR 等产品的目的。

据了解, 研发人员在现有锂系聚合物(热塑性橡胶)合成技术的基础上, 采用独特的复合调节剂体系, 开发了连续加料间歇聚合工艺技术, 成功开发出 3 个市场适销的 SSBR 牌号, 产品性能可与国外同类产品相媲美, 用户试用及测试结果表明, 产品质量完全能满足轮胎企业对新产品开发的需求。

近年来, 随着聚合物合成和分子设计技术的迅速发展, SSBR 的质量和性能得到不断提高, 目前已经发展到第 3 代产品。全球 80% 的 SSBR 用于生产轮胎, 20% 用于塑料改性和制鞋等。在欧洲、美国和日本, SSBR 主要用于轮胎, 尤其是胎面胶生产。随着欧盟对轮胎要求以及我国节能减排要求的提高, 轮胎高性能化已成为必然趋势。

(摘自《中国化工报》, 2013-03-08)

参考文献:

- [1] ASTM D 5376—2006, Standard Test Method for Rubber Compounding Materials—Determination of the Basic Nitrogen Content in Rubber Antioxidant: Polymerized TMQ [S].

收稿日期: 2012-11-01

米其林发布全新无内胎轮胎

中图分类号: TQ336.1⁺4 文献标志码: D

2013 年 3 月 5 日, 米其林(中国)投资有限公司宣布推出一款全新卡客车驱动轮位无内胎轮胎——米其林韧其行 X Multi D。该款轮胎适用于混合路况下的区域性和长途运输。

该款轮胎是米其林又一综合性能表现突出的产品, 具有长里程、省油、高效、安全等优点: 其优化的长六边形胎面花纹块设计有利于轮胎在整个寿命周期内保持均匀磨损; 全新胎面胶配方也进一步延长了轮胎里程寿命。无内胎设计使该轮胎具备卓越的省油效果, 其在省油方面的表现丝毫不逊于相同尺寸的全轮位轮胎。整条胎面上, 多达 192 个具有双波纹沟槽的六边形花纹块, 在轮胎的整个寿命周期内提供优异的抓地性能, 为驾驶者带来更安全的驾驶体验。

(摘自《中国化工报》, 2013-03-13)

耐动态臭氧的氯丁橡胶

中图分类号: TQ333.5 文献标志码: D

由天津鹏翎胶管股份有限公司申请的专利(公开号 CN 101955602A, 公开日期 2011-01-26)“耐动态臭氧的氯丁橡胶”, 涉及的耐动态臭氧氯丁橡胶(CR)配方为: CR 30~50, 含有第三单体 AGE 共聚氯醚橡胶 5~20, 炭黑 N550 10~30, 炭黑 N774 10~40, 氧化镁 1~4, 硬脂酸 0.5~1.5, 增塑剂 DOP 4~8, 防老剂 A 1~2, 防老剂 KY-405 0.5~2, 防老剂 WSP 0.5~2, 促进剂 DM 0.5~2, 促进剂 NA-22 0.5~1.5, 促进剂 TMTD 0.5~2。该 CR 胶料耐动态臭氧性能优异, 可延长 CR 软管在整车上的使用寿命。

(本刊编辑部 赵敏)