

液相色谱法鉴定硫化胶中的促进剂 CZ

范山鹰, 李海燕

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:采用液相色谱法分析促进剂 CZ 在硫化胶中的主要残留物。结果表明:在本试验条件下, 硫醇基苯并噻唑和/或苯并噻唑在保留时间 3~4 min 处有强吸收峰, N-环己基-2-氨基苯并噻唑在保留时间 14~16 min 处有较强吸收峰, 通过这 2 个特征吸收峰可判断硫化胶中加入了促进剂 CZ。

关键词:促进剂 CZ; 硫化胶; 液相色谱; 气-质联用分析; 硫醇基苯并噻唑; 苯并噻唑; N-环己基-2-氨基苯并噻唑

硫化胶组分复杂, 集高聚物、小分子、有机物、无机物于一体, 分析困难。轮胎和橡胶制品胶料在硫化过程中发生了物理变化和化学变化, 部分配合剂在硫化过程中反应或分解。促进剂直接参与硫化反应, 反应后促进剂发生变化。按硫化反应机理, 在硫黄存在下, 次磺酰胺受热分解, 首先形成硫醇基苯并噻唑(促进剂 M)游离基和次磺酰胺游离基, 两者都能活化并参与硫化。N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 CZ)在参与硫化反应后主要检出的残留物为硫醇基苯并噻唑和苯并噻唑, 次磺酰胺残留物难以检测到, 而在次磺酰胺类或噻唑类促进剂的硫化胶中均能检测到这 2 种残留物, 因此无法辨别促进剂的种类。

本工作对促进剂 CZ 在硫化胶中的残留物进行了深入研究, 发现促进剂 CZ 在硫化胶中的残留物以多种形式存在, 且稳定性不同。采用液相色谱法分析促进剂 CZ 残留物的特征吸收峰, 并根据硫醇基苯并噻唑或苯并噻唑的主要吸收峰和特征吸收峰, 可鉴定硫化胶中是否添加促进剂 CZ。

1 实验

1.1 原材料

促进剂 CZ, 工业级; N, N-二环己基苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 DZ), 工业级; N-叔丁基苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 NS), 工业级; 苯并噻唑, 化

学纯; 促进剂 M, 化学纯。

1.2 仪器和试剂

LC-4A 型高效液相色谱仪, 日本岛津公司产品; C18 柱; 超声波清洗器; 甲醇, 色谱纯, 百灵威化学公司产品。

1.3 样品制备

(1) 称取少量促进剂 CZ, 配制成一定浓度的甲醇溶液, 待测。

(2) 称取少量促进剂样品, 在 150 ℃ 和 200 ℃ 下加热 1 h 和 2 h, 将加热产物用甲醇溶解, 配制成一定浓度的溶液, 待测。

(3) 将硫化胶剪成约 1 mm³ 的小颗粒, 称取 1 g 左右, 以甲醇为溶剂用超声波振荡约 20 min, 最后定容至 2 mL。

1.4 试验条件

流动相甲醇/水, 经滤膜过滤并进行脱气; 流动相流量 1.0 mL · min⁻¹; 进样量 10 μL; 检测器波长 254 nm; 柱温 30 ℃, 温差约 2 ℃。

由于仪器的局限性, 保留时间略有波动, 在本工作中采用时间范围表示保留时间。

2 结果与讨论

2.1 硫化胶中促进剂 CZ 的特征峰分析

2.1.1 促进剂 CZ 的液相色谱分析

促进剂 CZ 为天然橡胶与合成橡胶常用迟延

性促进剂,具有抗焦烧性能优良和硫化速度快等优点,是轮胎和橡胶制品胶料常用的促进剂。在本试验条件下,促进剂 CZ 在甲醇溶液中的液相色谱见图 1。可以看出,在保留时间 34~35 min 处有 1 个强吸收峰,即为促进剂 CZ 原物质的吸收峰。

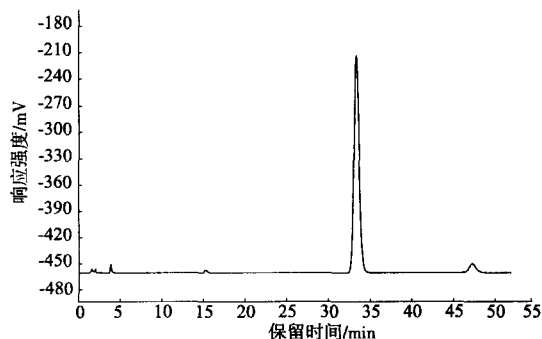


图 1 促进剂 CZ 液相色谱

2.1.2 促进剂 CZ 加热后的液相色谱分析

促进剂 CZ 在不同温度和时间下加热后的甲醇溶液液相色谱见图 2。考察促进剂 CZ 受热分解后的液相色谱,用以与促进剂 CZ 在硫化胶中的液相色谱对比。从图 2 可以看出:在 150 °C 下加热 1 h,促进剂 CZ 分解后主要物质的吸收峰有 2 个,保留时间分别为 3~4 min 和 14~16 min;在 200 °C 下加热 1 h,促进剂 CZ 分解后主要物质的吸收峰有 2 个,保留时间仍分别为 3~4 min 和 14~16 min,此外在保留时间 9~10 min 和 12~13 min 处还有 2 个小吸收峰;在 200 °C 下加热 2 h,分解物质增多,主要吸收峰保留时间分别为 3~4 min 和 14~16 min,此外在保留时间 2 min 左右处还出现 1 个大吸收峰,且保留时间 9~10 min 和 12~13 min 处的 2 个吸收

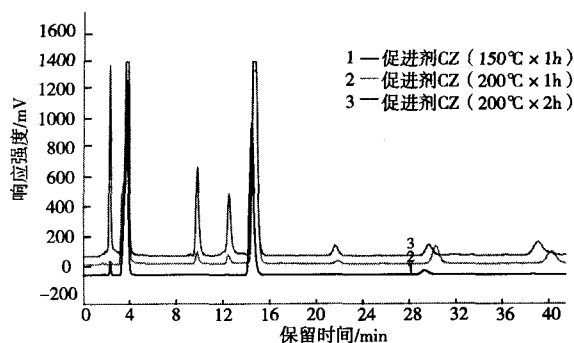


图 2 促进剂 CZ 加热后的液相色谱

峰增大。说明随着促进剂 CZ 加热温度升高,加热时间延长,促进剂 CZ 分解后的物质增多,但保留时间在 3~4 min 和 14~16 min 处的吸收峰所对应的物质为主要分解产物。还可以看出,促进剂 CZ 加热后,保留时间在 34~35 min 处的强吸收峰(即促进剂 CZ 原物质吸收峰)已消失,说明在此加热条件下促进剂 CZ 已完全分解。

图 3 为次磺酰胺类促进剂 NS, CZ 和 DZ 在 200 °C 下加热 1 h 后分解产物的液相色谱图。可以看出,3 种促进剂分解后在保留时间 3~4 min 处均有吸收峰,但在 14~16 min 处只有促进剂 CZ 的分解产物有 1 个较强吸收峰,而促进剂 NS 分解后在保留时间 29~30 min 处有 1 个较强吸收峰,促进剂 DZ 在保留时间 24~30 min 处有 1 个强吸收峰,且峰形较宽。由此可见,在液相色谱图中,3 种次磺酰胺类促进剂的热分解产物吸收峰有相同之处,但也有很大差别。

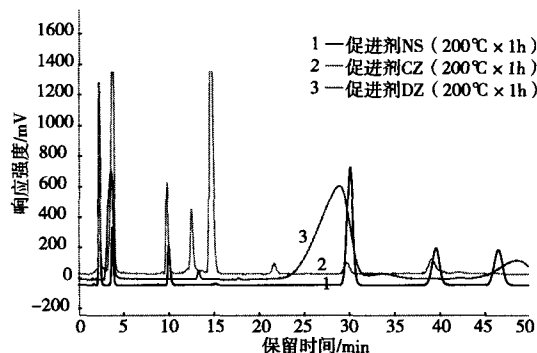


图 3 促进剂 NS, CZ 和 DZ 加热后的液相色谱

2.1.3 硫醇基苯并噻唑和苯并噻唑的液相色谱分析

硫醇基苯并噻唑和苯并噻唑化学纯样品的液相色谱见图 4。可以看出,在本试验条件下,它们的吸收峰重叠,保留时间均为 3~4 min。因此可判断次磺酰胺类促进剂加热分解后的主要产物里有硫醇基苯并噻唑和/或苯并噻唑。

2.1.4 硫化胶中促进剂 CZ 残留物的特征峰分析

2.1.4.1 液相色谱

将添加促进剂 CZ 的天然橡胶基础配方硫化胶进行丙酮抽提,抽提物用薄层色谱法分离,将已

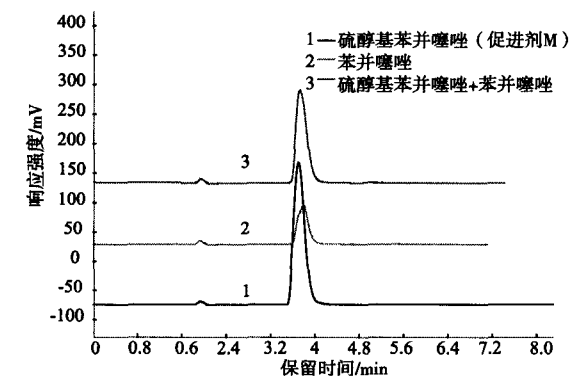


图 4 硫醇基苯并噻唑和苯并噻唑的液相色谱

知为促进剂残留物的斑点(薄层色谱法可鉴定)分离出来,分离物质用液相色谱法分析,结果见图 5。曲线 1 硫化胶的硫化温度为 143 ℃,曲线 2 硫化胶的硫化温度为 175 ℃。可以看出,硫化胶中促进剂 CZ 残留物的保留时间主要为 3~4 min 和 14~16 min,与促进剂 CZ 加热分解后的主要分解产物吸收峰的保留时间相同。说明在基础配方中,硫化胶中促进剂 CZ 的主要残留物与促进剂 CZ 加热分解后的主要产物一致。已知保留时间 3~4 min 处吸收峰所对应的物质为硫醇基苯并噻唑和/或苯并噻唑,因此在保留时间 14~16 min 处的吸收峰可作为硫化胶中 CZ 残留物的特征峰。

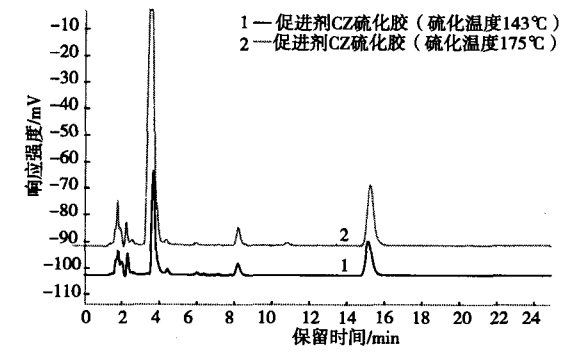


图 5 硫化胶中促进剂 CZ 残留物的液相色谱

2.1.4.2 气-质联用分析

用薄层色谱法分离的硫化胶中促进剂 CZ 的残留物(与液相色谱分析为同一样品)进行气-质联用分析,结果见图 6。可以看出,2 个主要吸收峰所对应的物质为硫醇基苯并噻唑和 N-环己基-2-氨基苯并噻唑,已知硫醇基苯并噻唑吸收峰的

保留时间为 3~4 min,因此判定在保留时间 14~16 min 处的较强吸收峰为 N-环己基-2-氨基苯并噻唑的吸收峰,这也是硫化胶中促进剂 CZ 残留物的特征吸收峰。

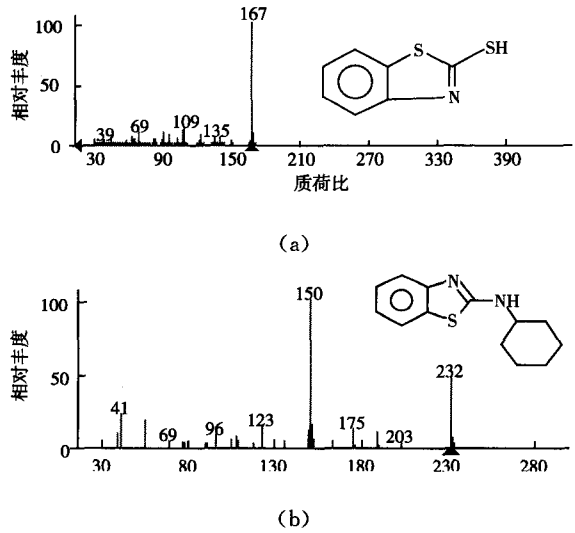


图 6 硫化胶中促进剂 CZ 的气-质联用谱

2.2 硫化胶中促进剂 CZ 的鉴定

2.2.1 硫化胶中促进剂 M, NS 和 CZ 残留物的液相色谱分析

在基础配方中分别加入促进剂 M, NS 和 CZ,对硫化胶的甲醇抽出物进行分析,液相色谱见图 7。可以看出,3 种促进剂在保留时间 3~4 min 处都有吸收峰,说明其硫化胶残留物中均含有硫醇基苯并噻唑和/或苯并噻唑,只有促进剂 CZ 硫化胶在保留时间 14~16 min 处出现较强吸收峰,说明此处对应的物质在硫化胶中稳定存在,气-质联用分析为 N-环己基-2-氨基苯并噻唑,即该特征峰为促进剂 CZ 的特征峰。

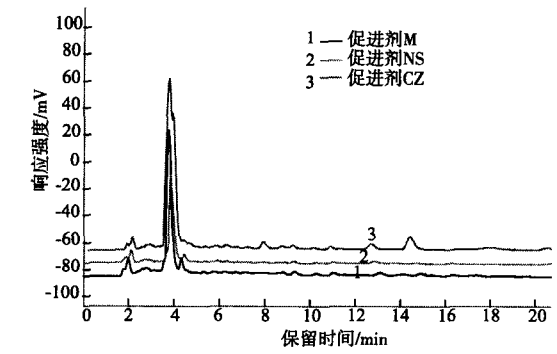


图 7 硫化胶中促进剂 M, NS 和 CZ 残留物的液相色谱

2.2.2 已知配方硫化胶中促进剂 CZ 残留物的液相色谱分析

对 3 个已知配方的硫化胶进行促进剂残留物的液相色谱分析,配方 1 中加入促进剂 NS,配方 2 中加入促进剂 DZ,配方 3 中加入促进剂 CZ,结果见图 8。可以看出,3 个配方硫化胶中促进剂残留物在保留时间 3~4 min 处均有强吸收峰,配方 3 胶料在保留时间 14~16 min 处有较强吸收峰,而配方 1 和配方 2 胶料没有此峰,体现出加入促进剂 CZ 的配方 3 胶料的特征峰。

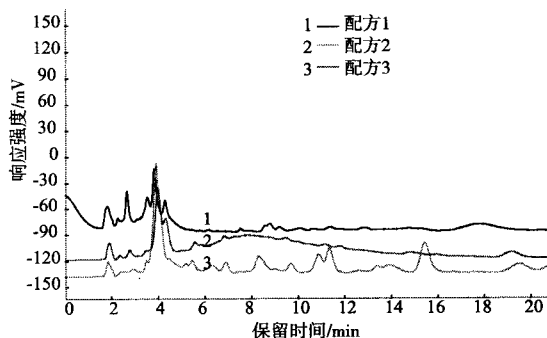


图 8 已知配方硫化胶中促进剂残留物液相色谱

2.2.3 未知配方硫化胶中促进剂 CZ 的鉴定

取某未知胎面胶,分析胶料甲醇抽出物中促进剂残留物,液相色谱见图 9(只截取了促进剂残留物相关部分的谱图)。可以看出,在保留时间 3~4 min 处有强吸收峰,14~16 min 处有较强吸收峰,说明此胶料中加入了促进剂 CZ。为了验证此判断,对同一抽出物样品进行了气-质联用分

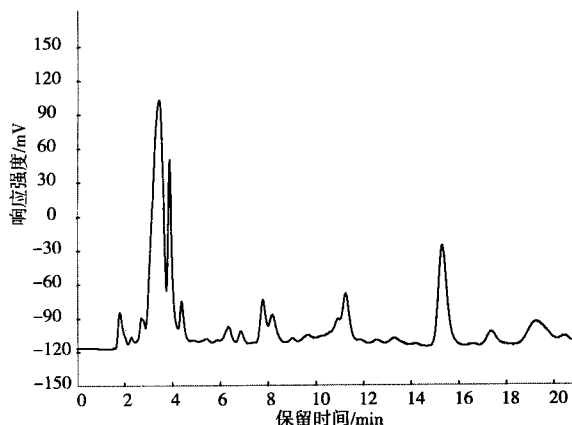
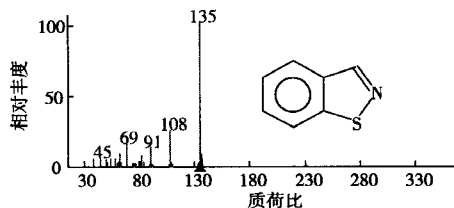
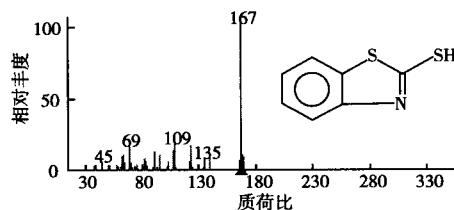


图 9 未知配方硫化胶中促进剂残留物液相色谱

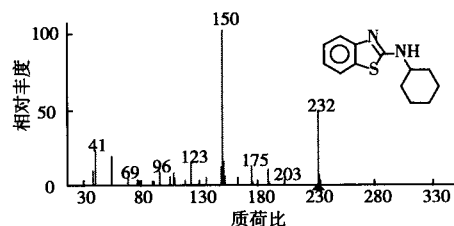
析,检出的促进剂主要残留物为苯并噻唑、硫醇基苯并噻唑和 N-环己基-2-氨基苯并噻唑,气-质联用谱见图 10,其也证明了胶料中添加了促进剂 CZ。由此可以看出,气-质联用分析结果与液相色谱分析结果相符。



(a)



(b)



(c)

图 10 未知配方硫化胶中促进剂残留物气-质联用谱

3 结论

(1)硫化胶中次磺酰胺类和噻唑类促进剂在保留时间 3~4 min 处有强吸收峰,对应物质为硫醇基苯并噻唑和/或苯并噻唑。

(2)硫化胶中促进剂 CZ 的残留物在保留时间 14~16 min 处有较强吸收峰,对应物质为环己胺苯并噻唑,此峰可作为判断是否加入促进剂 CZ 的特征吸收峰。

(3)通过液相色谱图中保留时间 3~4 min 处的强吸收峰和 14~16 min 处的较强吸收峰,可以共同判断硫化胶中加入了促进剂 CZ。