

新型对苯二胺类防老剂TMPPD耐水抽出性能的研究

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:采用高效液相色谱法研究天然橡胶硫化胶中新型对苯二胺类防老剂TMPPD的耐水抽出性能,并与常用对苯二胺类防老剂6PPD和IPPD对比。结果表明:在3种防老剂中,防老剂TMPPD的耐水抽出性能最佳,防老剂TMPPD基本不被水抽出;防老剂IPPD的耐水抽出性能最差;防老剂6PPD的耐冷水抽出性能较好,耐热水抽出性能较差。

关键词:对苯二胺类防老剂;防老剂TMPPD;天然橡胶;耐水抽出性能;高效液相色谱法

中图分类号:TQ330.38⁺2;O657.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)01-47-04

对苯二胺类防老剂是天然橡胶和合成橡胶优良的通用型防老剂,对热、氧、臭氧、光等具有良好的防护效果。不同的对苯二胺防老剂在橡胶中的溶解度相差较大。由于橡胶制品需要在各种环境中使用,因此研究对苯二胺类防老剂的耐水抽出性能具有现实意义。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的化学名称为2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基对苯二胺)-1,3,5-三嗪,具有优良的防老化效果^[1]。为考察防老剂TMPPD的耐水抽出性能,本工作采用高效液相色谱法研究不同水浸泡试验条件下天然橡胶(NR)硫化胶中防老剂TMPPD的耐水抽出性能,并与防老剂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;丙酮,分析纯;去离子水,三级品。

1.2 主要仪器

LC-4A型高效液相色谱仪,日本岛津公司产品。

1.3 胶料配方

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

作者简介:李淑娟(1980—),女,山西太谷县人,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。

2 结果与讨论

2.1 对苯二胺类防老剂的液相色谱定量分析

本研究采用液相色谱外标法测试标准溶液中防老剂含量^[2]。液相色谱条件:选用C18色谱柱,波长为254 nm,不同比例甲醇和水作为流动相,流速为1.0 mL·min⁻¹,标准溶液浓度依次选择0.1, 0.3, 0.5, 0.7和1.0 [mg·(10 mL)⁻¹],进样量为20 μL,分别做出标准曲线及线性回归方程。防老剂TMPPD,6PPD和IPPD含量的标准曲线回归方程如表1所示(x 为防老剂溶液浓度, y 为峰面积)。从表1可以看出,3种防老剂含量的标准曲线在低浓度区域的相关因数都达到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。

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	$y=3\ 477.3x$	$y=3\ 414.4x$	$y=2\ 555.6x$
相关因数	0.994 8	0.993 0	0.992 3

2.2 硫化胶耐水抽出性能

称取10 g含有防老剂的硫化胶,将胶样剪成4块,放入200 mL烧杯中,加入60 mL去离子水,进行去离子水浸泡试验。浸泡试验条件分别为室温×144 h、室温×336 h、90℃×8 h。浸泡结束后将硫化胶取出,浸泡液先在地炉上蒸发后再移至红外灯下烘干,将浸泡物配制成10 mL甲醇溶液,进行液相色谱分析,测定浸泡物中防老剂含量。

对防老剂TMPPD,6PPD和IPPD进行加标回

收率试验。结果表明:防老剂TMPPD加标回收率为100%,防老剂6PPD为85.71%,而防老剂IPPD仅为31.30%,这说明按照上述处理方法,完全可以进行防老剂TMPPD定量分析,基本上可以进行防老剂6PPD定量分析,而防老剂IPPD定量分析不准确,因为在处理过程中防老剂6PPD和IPPD有所损失。但在本研究中仍采用此处理方法进行定量对比,这是由于防老剂6PPD和IPPD含量的测试数据小于实际结果,因此与防老剂TMPPD测试结果进行对比,仍能说明防老剂TMPPD耐水抽出性能的优劣。

2.2.1 硫化胶水浸泡试验

本工作硫化胶中防老剂的理论含量为 $3\,289.47\text{ mg} \cdot (100\text{ g})^{-1}$,硫化胶水浸泡试验结果如表2所示。

从表2可以看出:无论是在室温冷水中长时间浸泡,还是在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热水中浸泡8 h,防老剂TMPPD基本不被水抽出,耐水抽出性能较好;防老剂6PPD和IPPD都在一定程度上被水抽出,三者中防老剂IPPD水抽出量最大;防老剂6PPD在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热水中浸泡8 h,浸泡物中的防老剂含量大幅提高;浸泡物中防老剂含量与硫化胶中防老剂理论含量的比值都非常小,即使是防老剂IPPD,在不同浸泡条

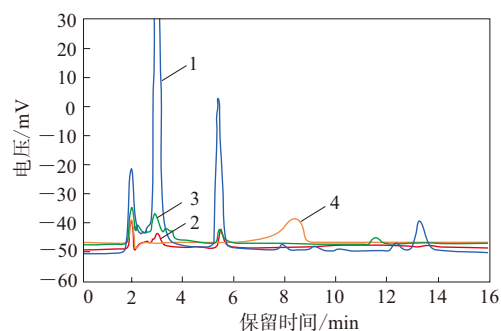
表2 不同防老剂硫化胶的水浸泡试验结果

浸泡条件	防老剂TMPPD硫化胶		防老剂6PPD硫化胶		防老剂IPPD硫化胶	
	浸泡物中防老剂含量/ [$\text{mg} \cdot (100\text{ g})^{-1}$]	抽出率 ¹⁾ /%	浸泡物中防老剂含量/ [$\text{mg} \cdot (100\text{ g})^{-1}$]	抽出率 ¹⁾ /%	浸泡物中防老剂含量/ [$\text{mg} \cdot (100\text{ g})^{-1}$]	抽出率 ¹⁾ /%
室温 $\times 144\text{ h}$	0.016	4.9×10^{-4}	0.100	0.030	0.310	0.009
室温 $\times 336\text{ h}$	0.005	1.5×10^{-4}	0.162	0.005	1.880	0.057
$90\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$	0.046	1.4×10^{-3}	0.524	0.016	1.800	0.055

注:1)浸泡物中防老剂含量与硫化胶中防老剂理论含量比。

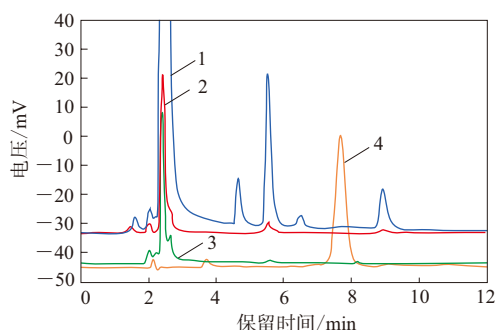
件下的比值也均小于0.1%。

图1—3为3种防老剂硫化胶水浸泡物的液相色谱。从图1可以看出,保留时间为7.5 min处的谱峰为防老剂TMPPD对应的谱峰,在防老剂TMPPD硫化胶水浸泡物的甲醇溶液中,基本没检测到防老剂TMPPD。从图2可以看出,保留时间为8.2 min处的谱峰为防老剂6PPD对应的谱峰,在防老剂6PPD硫化胶 $90\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$ 水浸泡物的甲醇溶液谱线中有明显的防老剂6PPD谱峰。从图3可以看出,保留时间为5.2 min处的谱峰为防老剂IPPD对应的谱峰,在防老剂IPPD硫化胶



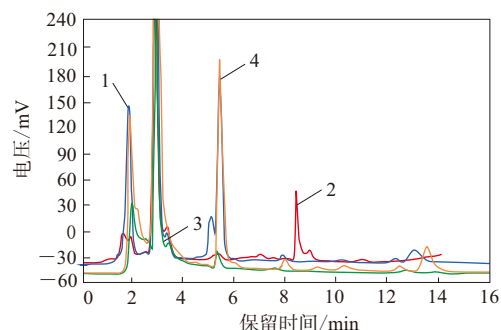
1— $90\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$ 水浸泡物;2—室温 $\times 144\text{ h}$ 水浸泡物;
3—室温 $\times 336\text{ h}$ 水浸泡物;4—防老剂6PPD。

图2 防老剂6PPD硫化胶水浸泡物的液相色谱



1— $90\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$ 水浸泡物;2—室温 $\times 144\text{ h}$ 水浸泡物;
3—室温 $\times 336\text{ h}$ 水浸泡物;4—防老剂TMPPD。

图1 防老剂TMPPD硫化胶水浸泡物的液相色谱



1— $90\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$ 水浸泡物;2—室温 $\times 144\text{ h}$ 水浸泡物;
3—室温 $\times 336\text{ h}$ 水浸泡物;4—防老剂IPPD。

图3 防老剂IPPD硫化胶水浸泡物的液相色谱

室温×144 h、室温×336 h和90℃×8 h水浸泡物的甲醇溶液谱线中均有较大的防老剂IPPD谱峰,说明硫化胶水浸泡后抽出了较多的防老剂IPPD。

2.2.2 硫化胶丙酮抽提试验

由于防老剂6PPD和IPPD的加标回收率低,为了验证其在硫化胶中的耐水抽出性能,设计了丙酮抽提测定法。该方法分别对水浸泡(室温×144 h和90℃×8 h)和未经水浸泡的硫化胶进行丙酮抽提,测定丙酮抽出液中的防老剂含量,对比水浸泡前后硫化胶丙酮抽出液中防老剂含量的差别。这种方法避免了水浸泡液烘干处理引起加标回收率

低的问题。硫化胶丙酮抽提试验结果见表3。

从表3可以看出:未经水浸泡的硫化胶丙酮抽提防老剂抽出率按从低到高的顺序为防老剂TMPPD(65.96%)、防老剂6PPD(79.03%)、防老剂IPPD(82.37%),丙酮抽出率的高低顺序也相同,这可能是由于防老剂TMPPD的分子结构相对较大,难以在短时间内迁移到丙酮抽提液中,同时也不排除防老剂TMPPD与胶料中其他物质有结合作用;室温×144 h水浸泡后防老剂TMPPD硫化胶的防老剂抽出率为65.05%,与未经浸泡的硫化胶防老剂抽出率差别很小,说明防老剂TMPPD的耐水抽出性能较好;与未经浸泡硫化胶的防老剂抽

表3 不同防老剂硫化胶的丙酮抽提试验结果

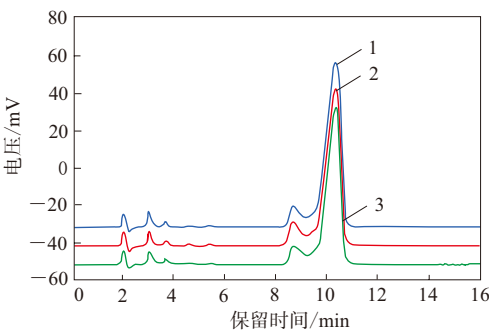
水浸泡条件	防老剂TMPPD硫化胶			防老剂6PPD硫化胶			防老剂IPPD硫化胶		
	丙酮抽出率 ¹⁾ /%	防老剂含量 ²⁾ /%	防老剂抽出率 ³⁾ /%	丙酮抽出率 ¹⁾ /%	防老剂含量 ²⁾ /%	防老剂抽出率 ³⁾ /%	丙酮抽出率 ¹⁾ /%	防老剂含量 ²⁾ /%	防老剂抽出率 ³⁾ /%
未经水浸泡	4.47	2.17	65.96	4.96	2.60	79.03	5.05	2.71	82.37
室温×144 h	4.28	2.14	65.05	4.74	2.44	74.16	4.45	2.21	67.17
90℃×8 h	4.12	2.15	65.35	3.30	1.99	60.49	4.49	2.09	63.52

注:1)从硫化胶中抽出的所有有机物(如促进剂、硬脂酸、防老剂以及生胶和炭黑中的有机物)质量与硫化胶质量比;2)防老剂含量为丙酮抽出物中的防老剂质量与硫化胶的质量比;3)为硫化胶丙酮抽出物的防老剂含量与硫化胶中防老剂理论含量的百分比。

出率相比,室温×144 h水浸泡后防老剂6PPD硫化胶的防老剂抽出率变化较小,90℃×8 h水浸泡后防老剂6PPD硫化胶的防老剂抽出率大大降低,说明防老剂6PPD被热水抽出较多,耐冷水抽出性能比耐热水抽出性能强;防老剂IPPD硫化胶在冷水或热水中浸泡后,防老剂IPPD抽出率都相对较低,说明防老剂IPPD耐水抽出性能较差。

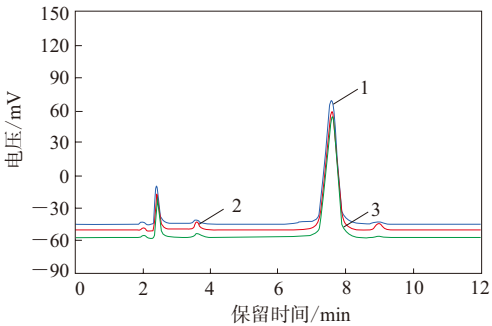
不同防老剂硫化胶水浸泡前后丙酮抽提物的液相色谱如图4—6所示。

从图4—6可以看出:水浸泡前后硫化胶丙酮



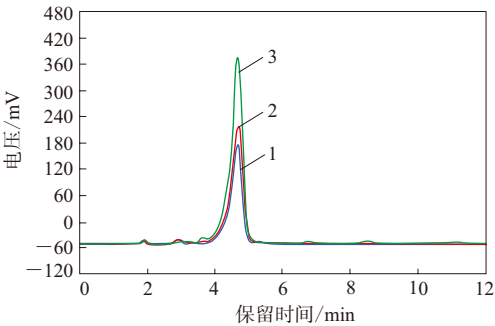
1—室温×144 h水浸泡物;2—90℃×8 h水浸泡物;3—防老剂6PPD。

图5 防老剂6PPD硫化胶丙酮抽出物的液相色谱



1—室温×144 h水浸泡物;2—90℃×8 h水浸泡物;3—防老剂TMPPD。

图4 防老剂TMPPD硫化胶丙酮抽出物的液相色谱



1—室温×144 h水浸泡物;2—90℃×8 h水浸泡物;3—防老剂IPPD。

图6 防老剂IPPD硫化胶丙酮抽出物的液相色谱

抽出物的液相色谱中,在3种防老剂对应的保留时间均出现谱峰;不同试验条件下,防老剂TMPPD及其水浸泡物的谱峰面积相差不大,防老剂6PPD及其水浸泡物的谱峰面积虽然没有太大差别,但是峰面积较大,防老剂IPPD及其水浸泡物的谱峰面积差异明显。

3 结论

在防老剂TMPPD, 6PPD和IPPD中, 防老剂

TMPPD的耐水抽出性能最佳;防老剂6PPD的耐冷水抽出性能较好,耐热水抽出性能较差;防老剂IPPD的耐冷水和热水抽出性能均较差。

参考文献:

- [1] 刘春芳. 对苯二胺类防老剂在橡胶热氧化过程中的消耗及反应机理[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41 (4): 39-44.
- [2] 林新花, 陈朝晖, 王迪珍, 等. HPLC法测定丁腈橡胶中防老剂4020和MC含量[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26 (5): 40-42.

收稿日期: 2015-08-16

Water Extraction Resistance of New Benzene Diamine 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 water extraction resistance of a new p-phenylene diamine antioxidant TMPPD in NR was investigated by high-performance liquid chromatography and was compared with conventional p-phenylene diamine antioxidant 6PPD and IPPD. The results showed that among these three kinds of antioxidants, TMPPD showed the best water extraction resistance that almost no TMPPD was detected after water extraction of the vulcanized rubber containing TMPPD. Antioxidant IPPD showed the worst water extraction resistance. Antioxidant 6PPD had good resistance to cold water extraction, but showed poor resistance to hot water extraction.

Key words: p-phenylene diamine antioxidant; antioxidant TMPPD; NR; water extraction resistance; HPLC

卡博特2015财年亏损3.3亿美元

中图分类号: TQ330.38⁺¹; F27 文献标志码: D

美国卡博特公司发布的最新财务报告表明, 其2015财年(2014年10月1日至2015年9月30日)的财务严重亏损。2015财年美国卡博特公司的销售额为28.72亿美元, 同比下降21.3%; 2015财年的净利润为-3.31亿美元, 而上一财年的净利润为1.99亿美元。按产品分类, 补强材料(橡胶用炭黑)以及炭黑与天然胶乳液相混合制备的弹性体复合材料2015财年的销售额为15.07亿美元, 同比下降28.5%。特种炭黑、色母粒和喷墨着色剂2015财年的销售额为6.30亿美元, 同比下降11.1%。

鉴于2015财年经营效益大幅下滑, 卡博特决定开展业务重组, 计划2016年在全球范围内裁员300人, 关闭长期亏损的印尼默拉克炭黑工厂, 该

厂的炭黑年产能6万t。该区域市场的炭黑需求由其印度芝勒贡工厂以及其他工厂供货。

鲁迪

RMA预测2015年美国轮胎交货量为3.12亿条

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

据美国橡胶制造商协会(RMA)最新预测, 2015年美国轮胎交货量为3.12亿条。与2014年相比, 2015年美国轻型载重替换轮胎、中重型载重原配轮胎和替换轮胎的交货量略有上升, 轻型载重和轿车替换轮胎的交货量略有下降; 轿车原配轮胎的交货量减小230万条, 轿车替换轮胎交货量减小180万条; 轻型载重原配轮胎交货量减小30万条, 轻型载重替换轮胎交货量增大20万条, 中重型载重原配轮胎和替换轮胎交货量分别增大50万条。

郭隽奎