

3种胺类防老剂的检测与分析

卢佳,王璨,董栋

(北京彤程创展科技有限公司,北京 100176)

摘要:采用气相色谱(GC)或高效液相色谱(HPLC)对防老剂4020,3100和RD进行检测和分析。防老剂4020的鉴别可按国家标准指标和GC谱进行;防老剂3100的鉴别除检测国家标准指标外,还应检测3种对苯二胺质量分数和铁质量分数;防老剂RD的鉴别除检测国家标准指标外,还应检测二聚体质量分数和二、三、四聚体总质量分数。建议下游企业用GC或HPLC对防老剂有效成分进行检测。

关键词:防老剂4020;防老剂3100;防老剂RD;二聚体;有效成分;气相色谱;高效液相色谱

中图分类号:TQ330.38;O657.7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)03-45-04

橡胶制品在长期储存和使用过程中,由于受热、氧、臭氧、变价金属离子、应力、光、高能射线的作用以及酸碱的腐蚀和霉菌的侵蚀,逐渐发粘、变硬或龟裂,性能逐渐降低,以致功能完全丧失。因此,需要在橡胶制品中添加防老剂来提高其对老化的防护作用,从而延长橡胶制品的贮存时间和使用寿命。

随着我国橡胶和轮胎工业的发展,防老剂的需求量快速增大。由于我国防老剂的国家标准指标较为简单,一些防老剂生产企业不重视产品质量,甚至以次充好,使得市场上的防老剂质量难以控制,严重影响轮胎和橡胶制品的性能。

气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC)是常用的化学分析手段,根据色谱峰位置和峰面积可以定性和定量分析防老剂的组分。

本工作采用GC和HPLC检测防老剂4020,3100和RD的有效成分,探索影响防老剂性能的关键指标,为轮胎和橡胶制品企业鉴别防老剂质量提供思路。

1 仪器与试剂

Agilent7890A型气相色谱(GC)仪,美国安捷伦科技有限公司产品;Waters2695-2996型高效液相色谱(HPLC)仪,美国Waters公司产品;色谱纯

作者简介:卢佳(1986—),女,重庆人,北京彤程创展科技有限公司工程师,学士,主要从事橡胶材料样品管理及其应用性能研究工作。

试剂和超纯水,市售品;防老剂,轮胎企业提供。

2 性能测试

防老剂4020和3100的组分质量分数测试按照GB/T 20646—2006《橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂试验方法》进行;防老剂RD的组分质量分数测试按照GB/T 8826—2011《橡胶防老剂TMQ》进行。

3 结果与讨论

3.1 防老剂4020

防老剂4020,化学名称N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺,对臭氧龟裂和屈挠疲劳老化的防护作用优良,对热、氧和铜、锰等有害金属也有较好的防护作用。防老剂4020是目前子午线轮胎的常用防老剂,其使用性能与防老剂4010NA相近,但毒性和对皮肤的刺激性比防老剂4010NA小,溶解性比防老剂4010NA好。目前防老剂4020的国家质检标准主要指标为外观、结晶点、纯度、加热减量和灰分质量分数,规定优等品质量分数不小于0.96,合格品质量分数不小于0.95。

防老剂4020的GC谱见图1。从图1可以看出,谱线上只有1个清晰的吸收峰,该吸收峰为N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺的特征峰。

防老剂4020样品的质量分数见表1。从表1可以看出,所有样品的质量分数都超过国家标准优等品指标,大部分样品的质量分数都达到0.99以上,产品质量稳定。

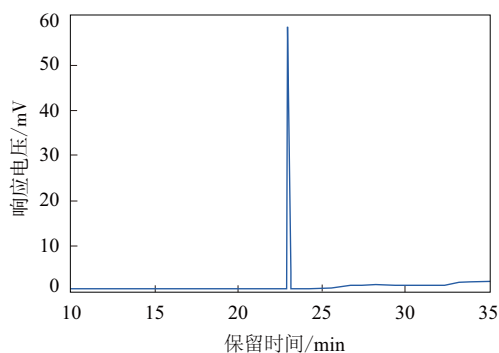


图1 防老剂4020的GC谱

表1 防老剂4020样品的质量分数

样品编号	数值	样品编号	数值
1 [#]	0.995	11 [#]	0.989
2 [#]	0.991	12 [#]	0.987
3 [#]	0.977	13 [#]	0.988
4 [#]	0.997	14 [#]	0.994
5 [#]	0.993	15 [#]	0.992
6 [#]	0.994	16 [#]	0.995
7 [#]	0.991	17 [#]	0.965
8 [#]	0.996	18 [#]	0.991
9 [#]	0.993	19 [#]	0.993
10 [#]	0.991	20 [#]	0.996

3.2 防老剂3100

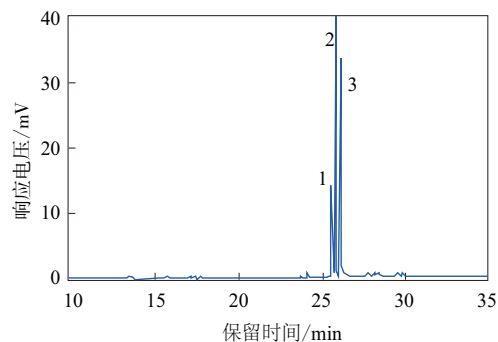
防老剂3100,化学名称N,N'-二甲基对苯二胺(混合物),是典型的后效型对苯二胺类防老剂,对臭氧老化防护作用好,可有效弥补防老剂4020和4010NA早期防护作用好而后期略差的缺点。

在对苯二胺类防老剂中,防老剂3100对金属老化的防护作用最好,发挥防护作用的时间也最长。

防老剂3100是烃基化二芳基对苯二胺的混合物,一般包含3种主要组分,分别为N,N'-二苯基对苯二胺(防老剂H)、N-苯基-N'-甲基对苯二胺和N,N'-二甲基对苯二胺。这3种对苯二胺组分的质量分数对防老剂3100的性能有很大影响。此外,对苯二胺防老剂3100中残留合成催化剂中的铁。但目前防老剂3100的国家标准主要指标为外观、结晶点、纯度、加热减量和灰分质量分数,对3种对苯二胺组分质量分数和铁质量分数都没有具体规定。

防老剂3100的GC谱见图2。从图2可以看出,谱线上有3个组分清晰的吸收峰。

防老剂3100样品的各组分质量分数见表2。从



1—N,N'-二苯基对苯二胺特征峰;2—N-苯基-N'-甲基对苯二胺特征峰;3—N,N'-二甲基对苯二胺特征峰。

图2 防老剂3100的GC谱

表2 防老剂3100样品的各组分质量分数

样品编号	N,N'-二苯基对苯二胺	N-苯基-N'-甲基对苯二胺	N,N'-二甲基对苯二胺	对苯二胺合计	铁($\times 10^6$)
1 [#]	0.160	0.465	0.338	0.963	
2 [#]	0.212	0.471	0.264	0.947	
3 [#]	0.180	0.472	0.269	0.921	
4 [#]	0.186	0.464	0.276	0.926	
5 [#]	0.182	0.476	0.295	0.953	
6 [#]	0.139	0.444	0.350	0.933	
7 [#]	0.198	0.446	0.237	0.881	29
8 [#]	0.204	0.466	0.267	0.937	841
9 [#]	0.182	0.466	0.290	0.938	936
10 [#]	0.194	0.442	0.236	0.872	12
11 [#]	0.161	0.452	0.316	0.929	764
12 [#]	0.211	0.461	0.233	0.905	
13 [#]	0.144	0.423	0.328	0.895	
14 [#]	0.202	0.450	0.236	0.888	
15 [#]	0.240	0.465	0.220	0.925	
16 [#]	0.168	0.479	0.318	0.965	
平均值	0.185	0.459	0.280	0.924	
最大值	0.240	0.479	0.350	0.965	
最小值	0.139	0.423	0.220	0.872	

表2可以看出,不同样品的3种对苯二胺组分质量分数和铁质量分数差异较大,这是不同生产工艺造成的。铁作为变价金属对橡胶的耐老化性能有负面影响,因此铁质量分数也应该作为防老剂3100的检测指标。可见鉴别防老剂3100,除检测国家标准中常规指标以外,还应重点考察3种对苯二胺组分质量分数和铁质量分数。

3.3 防老剂RD

防老剂RD是一种酮胺类防老剂,化学名称为2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体,对热氧老化的防护作用非常有效,对金属的催化氧化也有极强的抑制作用,毒性小。

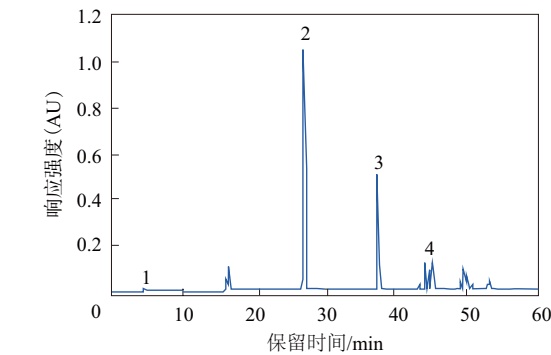
防老剂RD的单体对橡胶的屈挠龟裂防护作用好,但挥发性太大,对橡胶老化后防护效果大大降低。防老剂RD的二、三、四聚体质量分数对其防护性能至关重要,特别是二聚体对橡胶屈挠龟裂具有卓越的防护作用,同时对热氧老化也具有良好的防护作用。一般认为,防老剂RD的二聚体质量分数至少应大于25%,尽可能不小于35%,最好大于50%,不含二聚体的防老剂RD对橡胶的屈挠龟裂几乎没有防护作用。防老剂RD的三和四聚体相对分子质量较大,对热氧老化的防护作用与单体相当或更好。按相对分子质量,防老剂RD组分喷霜从重到轻的顺序为单体、二聚体、三聚体、四聚体。

防老剂RD的国家标准主要指标为外观、软化点、加热减量、灰分质量分数和乙醇不溶物质量分数,异丙基二苯胺质量分数和二、三、四聚体质量分数是根据用户需求可选择检测的指标。

防老剂RD的HPLC谱见图3。从图3可以看出,谱线上有二、三和四聚体清晰的吸收峰,还有异丙基二苯胺弱吸收峰。

防老剂RD样品的各组分质量分数见表3。从表3可以看出,不同样品的二、三、四聚体总质量分数差异较大,部分样品的二、三、四聚体总质量分数未达到国家标准指标(不小于0.40),其中17[#]和18[#]样品完全不含单体和二、三、四聚体,经检验确认其为C₉石油树脂,并不是防老剂RD,是仿冒产品。因此防老剂RD不能仅以软化点等常规指标来鉴别。

从表3还可以看出,二聚体质量分数不小于0.25的样品不足一半。二聚体是防老剂RD防护作用



1—异丙基二苯胺特征峰;2—二聚体特征峰;3—三聚体特征峰;4—四聚体特征峰。

图3 防老剂RD的HPLC谱

表3 防老剂RD样品的各组分质量分数

样品 编号	单体	二聚体	三聚体	四聚体	二、三、四 聚体合计
1 [#]	0.029	0.242	0.163	0.087	0.492
2 [#]	0.030	0.235	0.158	0.075	0.468
3 [#]	0.026	0.229	0.132	0.068	0.429
4 [#]	0.011	0.251	0.155	0.016	0.422
5 [#]	0.030	0.235	0.143	0.068	0.446
6 [#]	0.025	0.199	0.134	0.059	0.392
7 [#]	0.026	0.220	0.160	0.067	0.447
8 [#]	0.018	0.250	0.150	0.073	0.473
9 [#]	0.022	0.120	0.096	0.060	0.276
10 [#]	0.027	0.230	0.140	0.084	0.454
11 [#]	0.028	0.230	0.150	0.077	0.457
12 [#]	0.017	0.230	0.150	0.082	0.462
13 [#]	0.038	0.260	0.150	0.084	0.494
14 [#]	0.006	0.344	0.213	0.007	0.564
15 [#]	0.003	0.355	0.232	0.002	0.589
16 [#]	0.001	0.372	0.231	0.001	0.604
17 [#]	0	0	0	0	0
18 [#]	0	0	0	0	0
19 [#]	0.032	0.203	0.160	0.056	0.419
20 [#]	0.001	0.384	0.235	0.002	0.621
21 [#]	0.037	0.209	0.163	0.050	0.422
22 [#]	0.028	0.225	0.154	0.067	0.446
23 [#]	0.022	0.246	0.148	0.065	0.459
24 [#]	0.022	0.257	0.152	0.075	0.484
25 [#]	0.050	0.156	0.119	0.024	0.299
26 [#]	0.042	0.224	0.153	0.056	0.433
27 [#]	0.021	0.236	0.151	0.070	0.457
28 [#]	0.023	0.270	0.170	0.083	0.523
29 [#]	0.032	0.240	0.170	0.063	0.473
30 [#]	0.021	0.210	0.140	0.069	0.419
31 [#]	0.018	0.270	0.160	0.082	0.512
32 [#]	0.007	0.400	0.240	0.130	0.770
平均值	0.023	0.251	0.162	0.060	0.474
最大值	0.050	0.400	0.240	0.130	0.770
最小值	0.001	0.120	0.096	0.001	0.276

最好的组分,而目前国家标准还未单独将防老剂RD的二聚体质量分数纳入检测指标。

可见鉴别防老剂RD,除检测国家标准中常规指标以外,还应重点考察二聚体质量分数和二、三、四聚体总质量分数。

4 结论

防老剂4020,3100和RD都是轮胎和橡胶制品

的重要防护剂,但国内市场产品质量良莠不齐,严重影响下游产品的性能。建议下游企业在鉴别防老剂时,除了检测国家标准中常规指标外,还应再用GC和HPLC技术对产品有效成分进行检测。相关部门也应该及时制定或修改防老剂的质检标准,对防老剂的生产企业提出更严格、更规范的技术要求。

收稿日期:2015-09-06

Detection and Analysis of Three Amine Antioxidant

LU Jia, WANG Can, DONG Dong

(Beijing Red Avenue Innova Co., Ltd, Beijing 100176, China)

Abstract: In this work, three amine antioxidants, 4020, 3100 and RD, were analyzed using gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC). Antioxidant 4020 could be identified according to national standards and GC spectrum. However, for antioxidant 3100, besides testing according to the national standards, additional tests were required to determine the mass fractions of three kinds of *p*-phenylenediamine and iron element. In the case of antioxidant RD, additional tests were carried out to determine the dimer content and the total amount of dimer, trimer and tetramer. It was recommended that downstream companies conducted the tests of active ingredients of antioxidants by GC and HPLC.

Key words: antioxidant 4020; antioxidant 3100; antioxidant RD; dimer; active ingredient; gas chromatography; high performance liquid chromatography

益阳橡机在山东开设“4S店”

中图分类号:TQ330.4;F274 文献标志码:D

益阳橡胶塑料机械集团有限公司日前在橡胶制品和轮胎生产大省山东召开“山东服务中心开业暨串联式密炼机、外胎硫化机推介会”,此举为公司产品服务重点市场和客户、更好了解市场动态和用户需求、实现业务升级奠定了基础。

此前,益阳橡机在山东设有办事处,但规模较小、人员少,在服务质量和效率上不足。为改变这一局面,经充分调研和详细部署,公司决定把山东办事处扩大为山东服务中心,重新选址到轮胎和胶带企业集中的广饶,并配备专业销售人员和售后服务人员常驻服务中心。这对于传统的以产品生产和销售为主的业务模式来说是一种创新和延

展。办事处变更为服务中心,更主要的是有利于销售人员能随时与山东各橡胶制品和轮胎企业交流和沟通,推送公司服务理念,及时跟踪设备使用情况,自主为客户提供更多的产品服务,提供个性化的零配件设计和销售,在有限的产品利润空间之外获得更多收益。同时,售后服务人员在客户设备发生质量问题时可以及时赶到,大大缩短设备停机时间,提高服务效率和质量,最大限度保障企业生产。该服务中心的设立,还可近距离地向山东客户宣传和推介企业产品。

据益阳橡机有关负责人称,公司将借鉴山东服务中心的经验,陆续在橡胶制品和轮胎生产的其它重点省区或国外布局同样的“4S店”。

(李中宏)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告