

# 复合型塑解剂中DBD含量的测定

高剑琴<sup>1</sup>,刘慧娜<sup>1</sup>,阮振刚<sup>1</sup>,张成<sup>1</sup>,董栋<sup>2</sup>

(1.北京彤程创展科技有限公司,北京 100176;2.彤程新材料集团股份有限公司,上海 200120)

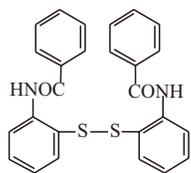
**摘要:**采用高效液相色谱法测定复合型塑解剂中2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物(DBD)的含量。结果表明:在取样量为30 mg的情况下,40 mL溶剂超声萃取一定时间,即可将样品中的DBD完全提取出来;溶剂可选丙酮、甲醇、乙腈中任意一种,不可使用四氢呋喃;优化测试条件为萃取溶剂 丙酮,超声萃取时间 10 min,静置时间 0.5 h,流动相(等梯度洗脱) 四氢呋喃/水/甲醇(体积比为5:30:65)。

**关键词:**复合型塑解剂;2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物;含量;高效液相色谱;超声萃取

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7;O657.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)?-?-03

塑解剂可加速生胶的塑炼过程,缩短塑炼时间,是橡胶工业中广泛应用的一种加工助剂。塑解剂可分为物理塑解剂和化学塑解剂。物理塑解剂包括脂肪酸和脂肪酸衍生物、不饱和脂肪酸锌盐、酯类和蜡类;化学塑解剂包括硫酚类、芳基二硫化物类和有机磺酸盐类。

2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物(DBD)使用安全、高效,对橡胶制品无不良影响,对环境也没有危害,是目前使用最多的环保型塑解剂。其分子式为C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,化学结构式如下:



纯DBD是一种很细的粉末,一般情况下使用量很小,其很难在胶料中较好地分散,易残留在密炼机内壁或作为粉尘飞扬出去,造成塑解不均、局部发粘现象。市场上的复合型塑解剂组成一般包括DBD、物理塑解剂、活性剂、有机或无机分散剂,因其化学成分中有物理塑解剂、有机或无机分散剂作载体,故分散均匀性较好<sup>[1]</sup>。

本工作研究高效液相色谱法测定复合型塑解

**作者简介:**高剑琴(1982—),女,山西朔州人,北京彤程创展科技有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的分析和检测工作。

**E-mail:** fanfan.gao@rachem.com

剂中DBD的含量。

## 1 实验

### 1.1 试剂

DBD(分析纯),纯度不小于99.0%,国药集团化学试剂有限公司产品;复合型塑解剂(DBD理论质量分数为0.4),华奇(中国)化工有限公司产品;甲醇、水、四氢呋喃和乙腈(色谱纯),丙酮(分析纯),市售品。

### 1.2 测试仪器

Alliance 2695型液相色谱仪[配Waters 2996二极管阵列检测器,Waters Sunfire C18色谱柱(150 mm×4.6 mm)],等梯度洗脱,萃取溶剂流速为1 mL·min<sup>-1</sup>,柱温为35℃,检测波长为254 nm,美国Waters公司产品;KQ-500DE数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品。

### 1.3 测试方法

将复合型塑解剂研磨粉碎后,准确称量约30 mg的粉末样品,放入50 mL容量瓶中,加入40 mL溶剂超声萃取;静置后,定容,混匀,用滤膜过滤,取5 μL溶液注射于液相色谱仪,通过与DBD标准溶液对比,样品中DBD含量(*n*)计算公式如下<sup>[2]</sup>:

$$n = 100A_1C_0/A_0C_1$$

式中  $A_1$ ——复合型塑解剂色谱图中DBD峰面积;

$C_0$ ——DBD标准品质量浓度,mg·mL<sup>-1</sup>;

$A_0$ ——DBD标准品色谱图中DBD峰面积;

$C_1$ ——复合型塑解剂的质量浓度,mg·mL<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定结果

分别选择丙酮、甲醇、乙腈、四氢呋喃为萃取

溶剂,选择10和30 min超声时间,超声后分别取静置0.5,5和24 h的溶液进行测试。测试结果见表1,高效液相色谱见图1。

表1 不同萃取溶剂及超声时间下复合型塑解剂中DBD含量的测定结果

项 目	萃取溶剂							
	丙酮		甲醇		乙腈		四氢呋喃	
超声时间/min	10	30	10	30	10	30	10	30
样品质量浓度/(mg·mL <sup>-1</sup> )	0.528 0	0.556 4	0.524 8	0.599 4	0.552 4	0.609 2	0.542 6	0.587 2
DBD质量分数								
静置0.5 h	0.388 6	0.387 3	0.174 6	0.383 1	0.176 2	0.390 0	0.179 0	0.258 5
静置5 h	0.388 9	0.387 8	0.185 0	0.384 0	0.190 2	0.391 0	0.190 4	0.261 6
静置24 h	0.388 3	0.391 0	0.204 2	0.384 3	0.241 1	0.391 2	0.213 2	0.233 8
超声溶解现象	不全溶,溶液为湖蓝色澄清透明溶液		不全溶,溶液为湖蓝色不透明溶液		不全溶,溶液为湖蓝色不透明溶液		不全溶,溶液初为湖蓝色澄清透明,静置0.5 h后为金黄色澄清透明溶液	

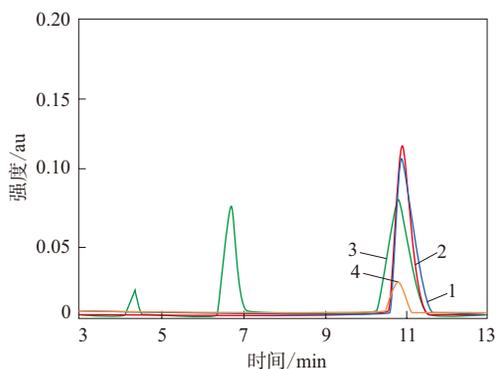


图1 不同溶剂萃取后DBD含量测定高效液相色谱  
1—甲醇;2—乙腈;3—四氢呋喃;4—丙酮。超声时间为30 min,静置时间为0.5 h。

图1 不同溶剂萃取后DBD含量测定高效液相色谱

### 2.2 测定条件的确定

#### 2.2.1 萃取溶剂

由表1可见,在相同测试条件下,不同的萃取溶剂对DBD的萃取效率不同。丙酮/10 min超声时间即可完全萃取DBD,而甲醇或乙腈/10 min超声时间的萃取效率较低。通常四氢呋喃的萃取能力强于丙酮,但本试验结果并非如此,且试验显示四氢呋喃的超声萃取液在静置0.5 h后由湖蓝色变成了金黄色,说明四氢呋喃萃取液不稳定,溶液中各成分会发生反应,可能会影响到DBD的测定,因此四氢呋喃不适宜作萃取溶剂,作为洗脱溶剂的用量亦不宜过大。

此外萃取溶剂不同,对复合型塑解剂中其他组分的溶解能力也不同,若选择丙酮和四氢呋喃等强溶解力的萃取溶剂,虽可加快DBD的萃取速率,但复合型塑解剂中的分散剂如酯和皂类化合

物、有机络合物、蜡等会部分或全部溶解在溶剂中,在后续液相色谱分析过程中会在色谱柱中残留,从而降低柱效,因此并非溶解力越强的萃取剂越好。

#### 2.2.2 超声时间

由表1可见,在取样量30 mg、萃取溶剂40 mL条件下,选择的萃取溶剂不同,将复合型塑解剂中DBD完全提出所需的超声时间也不同,但无论何种溶剂,30 min的超声时间均足够。

#### 2.2.3 静置时间

由表1可见,随着静置时间的延长,萃取液中DBD的含量测试值总体有变大趋势,超声时间10 min时甲醇和乙腈萃取溶液尤为明显。这是因为复合型塑解剂中的DBD会随时间延长而不断在溶剂中溶解。但四氢呋喃的萃取液测试结果不稳定,在超声时间满足将DBD完全萃取出来的情况下,静置时间延长起到使无机物沉淀的作用。

#### 2.2.4 流动相

如选择丙酮等强溶解力的萃取溶剂,则复合型塑解剂中的其他物质会与DBD一同被溶解出来,吸附在液相色谱柱上,四氢呋喃对该类物质的溶解能力较强,可将这些物质从色谱柱中洗脱出来;但四氢呋喃的萃取液不稳定,故其作为洗脱溶剂的用量亦不宜过大;另外,四氢呋喃在流动相中比例过高也会将色谱柱中的填料担体或涂敷层溶解出来,导致色谱柱柱效降低。综合考虑以上3个因素,选择四氢呋喃/水/甲醇为流动相(体积比为5:30:65)较适合。

### 3 结论

使用高效液相色谱法测定复合型塑解剂中DBD的含量,得到最优测试条件如下:取样量30 mg,萃取溶剂 40 mL丙酮,超声萃取时间 10 min,静置时间0.5 h,流动相(等梯度洗脱) 四氢呋喃/水/甲醇(体积比为5:30:65)。

### 参考文献:

- [1] 齐琳. 复合型橡胶塑解剂性能的研究[J]. 轮胎工业, 2002, 22(9): 531-534.
- [2] 高剑琴, 刘慧娜, 温煜明, 等. 一种橡胶化学塑解剂中DBD含量的测定方法[P]. 中国专利: CN 104458967 A, 2015-03-25.

收稿日期: 2017-10-24