

裂解气相色谱/质谱联用分析防老剂DTPD

苍飞飞, 董彩玉

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

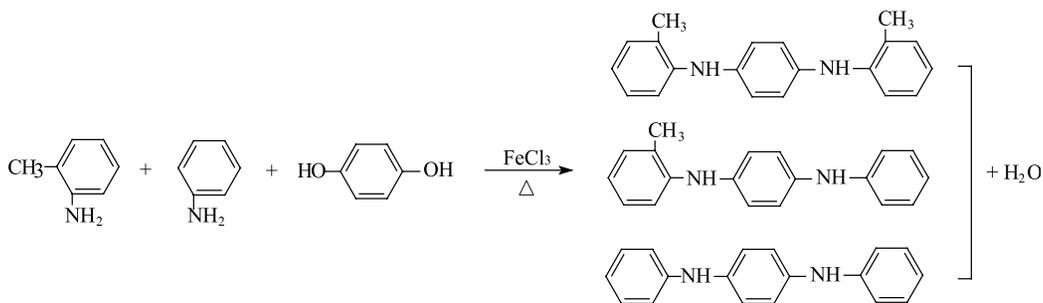
摘要: 采用裂解气相色谱/质谱 (PGC/MS) 联用法, 对不同工艺的防老剂DTPD进行分析检测。结果表明, 在裂解温度为300 °C和700 °C下, 该方法可以检测不同工艺生产的防老剂DTPD中有效成分含量。

关键词: 裂解气相色谱/质谱联用; 防老剂DTPD; N, N'-二苯基对苯二胺; N-苯基-N'-邻甲苯基对苯二胺; N, N'-二邻甲苯基对苯二胺

防老剂DTPD又名防老剂3100, 化学名称为N, N'-二甲苯基对苯二胺 (混合物), 主要由N, N'-二苯基对苯二胺、N-苯基-N'-邻甲苯基对苯二胺、N, N'-二邻甲苯基对苯二胺3种成分组成。其中, N, N'-二苯基对苯二胺起主要防护作用, 而N-苯基-N'-邻甲苯基对苯二胺和N, N'-二邻甲苯基对苯二胺结构中有甲基, 能增强防老剂与橡胶的相容性。防老剂DTPD是典型的后效型防老剂, 在轮胎工业中应用范围不断扩大。如某些国外一线品牌轮胎的胎侧胶、胎圈护胶、胎体胶和带束层胶中均使用防老剂DTPD, 我国一些轮胎企业在

载重轮胎的各部位胶料中使用防老剂DTPD。

近年来, 国内外研发了多种防老剂DTPD的生产工艺, 而不同生产工艺生产的防老剂DTPD有效成分含量不同。国内比较先进的生产工艺过程为: 在反应器中加入邻甲苯胺、苯胺、对苯二酚及催化剂无水FeCl₃, 这些混合物进行缩合反应, 缩合反应后水逐渐被蒸出, 直到理论出水量被排尽为止, 再加入中和剂三聚磷酸钠, 对催化剂进行中和, 然后在真空下蒸出过剩的原料胺类化合物, 产物过滤, 除去不溶性盐后粉碎, 即制成防老剂DTPD。其反应式如下:



由于防老剂DTPD是混合物, 因此有些公司考虑采用一些方式来减少成本, 如在合成过程中加入过量的苯胺和邻甲苯胺; 改变传统蒸馏过程; 在反应结束后不蒸出过量的胺类化合物, 而是加入甲醛, 使胺类化合物与甲醛反应生成新的化合物, 然后过滤、粉碎, 制成成品。目前, 防老剂DTPD有效含量检测标准为HG/T 4233-2011《防老剂DTPD

(3100)》, 其有效含量指标参见国家标准GB/T 20646-2006《橡胶配合剂 对苯二胺 (PPD) 防老剂试验方法》。这些检测方法均采用气相色谱法, 但未考虑不同工艺条件产生的不同化合物对检测结果的影响。裂解气相色谱/质谱 (PGC/MS) 联用可对裂解产物进行准确的定性鉴定, 得到化合物的组成、微观结构以及裂解机理等重要信息, 并具有进

样量少、可直接进样、适用于各种形态样品、分析速度快、重现性好等优点。本工作采用PGC/MS联用法分析不同厂家防老剂DTPD的主要组分。

1 实验

1.1 主要原材料和仪器

防老剂DTPD, 国内公司A产品, 国内B公司产品, 国外E公司产品, 国外F公司产品。由于样品收集渠道有限, 本研究仅对收集样品负责。

7890A-5975C型PGC/MS联用仪, 美国Agilent有限公司产品; 2020iD型裂解器, 日本Frontier公司产品。

1.2 样品制备

称量约0.015 g样品溶解在25 mL丙酮中, 取少量溶液放入裂解杯中, 待测。

1.3 试验条件

PGC/MS仪的测试条件如下。裂解温度300 °C和700 °C; 气相条件: 进样口温度280 °C, 升温条件: 初始温度50 °C (0 min), 升温速率10 °C·min⁻¹, 达到温度280 °C (20 min); 色谱柱: Frontier UAS, 360 °C, 30 m × 250 μm × 0.25 μm; 质谱条

件: 离子源温度150 °C, 四级杆温度230 °C。

2 结果与讨论

根据本样品的特点, 选择了300 °C和700 °C两个裂解点。在300 °C下裂解基本不会破坏样品的结构, 4个样品在300 °C下的裂解谱如图1所示(4个样品谱线总体重合, 各样品谱线未对应标注), 通过面积归一法计算所得主要组分物质的量比见表1。

图1中谱线有3个主峰, 检索NIST08谱库得出, 这3个峰分别是N, N'-二苯基对苯二胺吸收

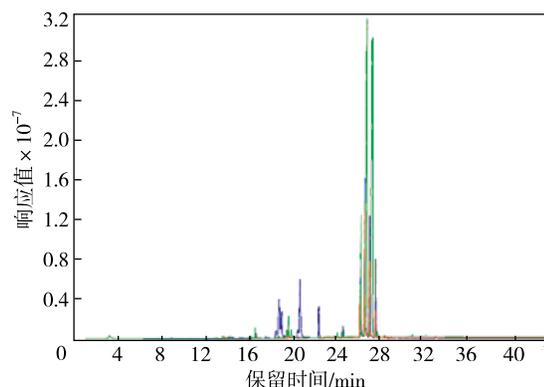


图1 4个样品在300 °C的裂解谱

表1 4个样品主要组分的物质的量比

生产厂家	N, N'-二苯基对苯二胺	N-苯基-N'-邻甲苯基对苯二胺	N, N'-二邻甲苯基对苯二胺
国内A公司	1	2.9	1.9
国内B公司	1	3.6	3.1
国外E公司	1	2.2	0.9
国外F公司	1	2.6	1.4

注: 以N, N'-二苯基对苯二胺的物质的量为1计。

峰、N-苯基-N'-邻甲苯基对苯二胺吸收峰、N, N'-二邻甲苯基对苯二胺吸收峰。其中2个国产产品主产物吸收峰前出现了其他小分子化合物的吸收峰。

从表1可以看出, 国内产品的N-苯基-N'-邻甲苯基对苯二胺和N, N'-二邻甲苯基对苯二胺含量较高。

为了进一步研究防老剂DTPD的有效含量, 在更高的裂解温度(700 °C)下对4个样品进行检测, 裂解谱如图2所示(4个样品谱线总体重合, 各样品谱线未对应标注)。

从图2可以看出, 4个样品谱线的最高峰出现在

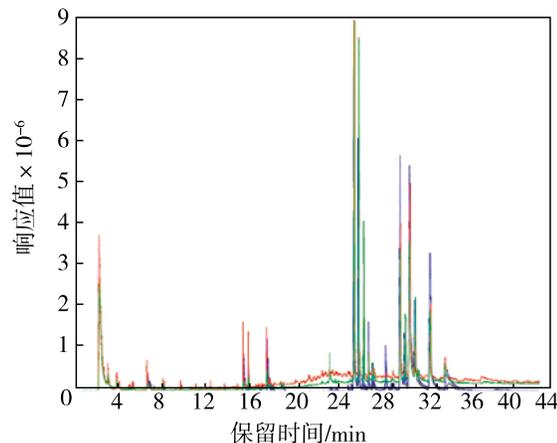


图2 4个样品在700 °C的裂解谱

25.8 min处,这是N, N'-二苯基对苯二胺吸收峰, N, N'-二苯基对苯二胺分子结构比较稳定,在高温下没有发生裂解。通过面积归一法计算得出的4个

表2 4个样品主要物质含量

生产厂家	N, N'-二苯基对苯二胺含量/%
国内A公司	33.2
国内B公司	14.8
国外E公司	45.2
国外F公司	23.0

样品主要产物含量如表2所示。

从表2可以看出,国外E公司产品的N, N'-二苯基对苯二胺含量最大,国内B公司产品的N, N'-二苯基对苯二胺含量最小。

3 结语

PGC/MS联用是分析防老剂DTPD成分及含量的有效方法,通过分析可知不同品牌防老剂DTPD样品中各种二苯胺类化合物的质量分数有所不同,即不同公司生产防老剂DTPD工艺不同,产品的有效成分N, N'-二苯基对苯二胺含量差别较大,这直接

Analysis of Antioxidant DTPD by PGC/MS

Cang Feifei, Dong Caiyu

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The antioxidant DTPD produced from different processes was analyzed by PGC/MS. The results showed that under the decomposition temperature of 300 °C and 700 °C, the content of active ingredient in DTPD could be effectively examined.

Keywords: PGC/MS; antioxidant DTPD; N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine; N-phenyl-N'-o-tolyl-p-phenylenediamine; N, N'-di-o-tolyl- p-phenylenediamine



2014财年印度天然橡胶供应短缺

2014财年,印度天然橡胶供应一直不稳定,即使在天然橡胶生产旺季也是如此。2013年9月至2014年2月,印度天然橡胶产量从上财年同期的54.6万t下滑到51.8万t,而同期天然橡胶消费量增大了6000 t。印度橡胶局已对2014财年天然橡胶产量预估值向下进行了2次修订,从

96万t下调至87万t,然后进一步下调至85万t。

尽管天然橡胶生产旺季刚刚过去,印度天然橡胶市场仍供应短缺,印度轮胎生产企业别无选择,天然橡胶还需依靠进口。随着印度汽车工业复苏对轮胎需求增长,加上产胶淡季到来,天然橡胶短缺的局面可能进一步恶化。 国 笛