

气相色谱/质谱联用鉴定胶料中防焦剂CTP的方法

高剑琴,王 璨,董 栋

(北京彤程创展科技有限公司,北京 100176)

摘要:根据防焦剂CTP与促进剂反应生成邻苯二甲酰亚胺的机理,建立气相色谱/质谱联用(GC/MS)鉴定混炼胶和硫化胶中防焦剂CTP的方法,并通过已知配方胶料验证。与红外光谱法鉴定硫化胶中防焦剂CTP相比,GC/MS法鉴定混炼胶和硫化胶中防焦剂CTP灵敏度和准确性较高,操作简单。

关键词:气相色谱;质谱;防焦剂CTP;邻苯二甲酰亚胺

中图分类号:TQ330.38⁺5;O675.6/7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)11-47-04

胶料在储存和加工过程中因受热而发生的早期硫化现象叫焦烧,焦烧会使胶料失去流动性和再加工能力,从而影响胶料的生产工艺。防焦剂CTP(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)是一种初期硫化抑制剂,具有延迟硫化的作用,可防止胶料焦烧,适合与噻唑类、胍类、秋兰姆类、次磺酰胺类等多种促进剂并用。防焦剂CTP用量一般为0.1~0.4份,用量过大会导致硫化胶模量降低,而且防焦剂CTP与促进剂反应生成与橡胶相容性差的邻苯二甲酰亚胺,易导致胶料表面出现喷霜现象。一般情况下,如果通过工艺调整不能避免胶料焦烧现象,可采用防焦剂来防止胶料焦烧^[1]。

本工作采用气相色谱/质谱联用(GC/MS)法判别混炼胶和硫化胶中是否存在防焦剂CTP,现将研究情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

防焦剂CTP,山东阳谷华泰化工有限公司产品;邻苯二甲酰亚胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 主要仪器

KQ-500DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品;ITQ1100型GC/MS仪,美国Thermo Fisher公司产品。

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,主要从事气相质谱/色谱分析轮胎胶料的工作。

1.3 试样制备

(1)防焦剂CTP与邻苯二甲酰亚胺共混溶液

分别称取约10 mg防焦剂CTP和约3 mg邻苯二甲酰亚胺放入100 mL丙酮中,于60℃下加热溶解,冷却后,取1 μL共混溶液放入GC/MS仪中。

(2)混炼胶与硫化胶

将混炼胶和硫化胶均剪成约1 mm³的小颗粒,混炼胶采用超声萃取仪,用丙酮超声萃取1 h以上,萃取液浓缩至10 mL放入GC/MS仪中;硫化胶采用索氏抽提器,用丙酮抽提4 h以上,抽提液浓缩至20 mL放入GC/MS仪中。

1.4 试验条件

ITQ1100型GC/MS仪测试的载气为氦气,流速为1 mL·min⁻¹,分流比为20/1,程序起始温度为50℃,保持2 min,以10℃·min⁻¹升温速率升至300℃,保持10 min;进样口温度为260℃,传输线温度为280℃,EI离子源为70 eV,源温为250℃,溶剂延迟3.5 min。

2 结果与讨论

2.1 防焦剂CTP与邻苯二甲酰亚胺分析

防焦剂CTP延迟硫化的机理是:在胶料加工过程中,防焦剂CTP分解出的自由基与次磺酰胺类或/和噻唑类等促进剂结合,从而延缓促进剂发挥作用,防止橡胶过早发生交联。防焦剂CTP与促进剂M反应机理如图1所示。从图1可以看出,防焦剂CTP在胶料加工过程中与促进剂M发生反应,最终以3种化学结构的形式存在于胶料中:一种为防

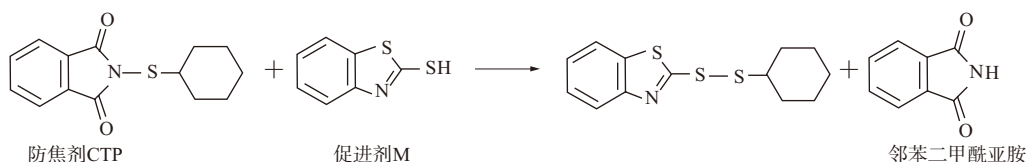


图1 防焦剂CTP与促进剂M在胶料中的反应机理

焦剂CTP,一种为邻苯二甲酰亚胺,还有一种为环己硫与促进剂M生成的化合物,该化合物具有高活性,在胶料硫化过程中继续参与反应,基本上不能单独存在。理论上讲,只要在橡胶中检测到防焦剂CTP分子或邻苯二甲酰亚胺分子,就可以推断出橡胶中加有防焦剂CTP。

对防焦剂CTP与邻苯二甲酰亚胺共混溶液进行GC/MS分析,结果如图2所示。从图2可以看出,防焦剂CTP分子离子[质核比(m/z)为261]的MS谱峰较弱,主要碎片离子的 m/z 为179和228,这两种碎片离子为防焦剂CTP分子离子丢失 $\text{HS}^{\cdot+}$ 形成的离子和丢失 C_6H_{10} 形成的离子。邻苯二甲酰亚胺的分子离子(m/z 为147)的MS谱峰较强,主要碎片离子的 m/z 为103和76,这两种碎片离子为芳

香族环酰亚胺中发生芳酰基迁移后丢失 CO_2 的离子(表征为 $\text{M}_1^{\cdot+}$),再丢失HCN的离子(表征为 $\text{M}_2^{\cdot+}$)^[2-7]。防焦剂CTP与邻苯二甲酰亚胺的碎裂过程如图3所示。

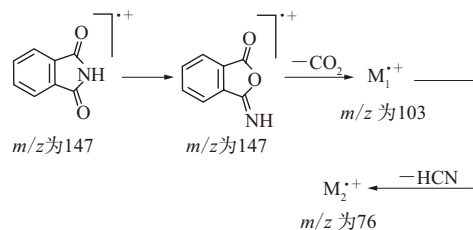
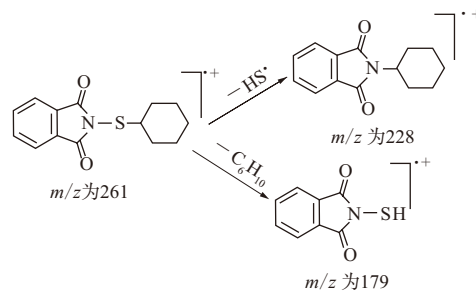


图3 防焦剂CTP与邻苯二甲酰亚胺的碎裂过程

2.2 混炼胶与硫化胶中防焦剂CTP的分析

对于混炼胶,在正常加工过程中和硫化温度以下,防焦剂CTP不会发生分解,以自身形式存在于胶料中。邻苯二甲酰亚胺特征碎片离子的 m/z 为103和147,防焦剂CTP特征碎片离子的 m/z 为179和228。只需同时从GC/MS谱图中分析出以上4个碎片离子的谱峰,便可确定这两种物质存在,从而判断橡胶中是否加有防焦剂CTP。

为证实以上论断,在试验室对已知试样进行测试,试样为天然橡胶(NR)胶料(促进剂为促进剂NS)。胶料的混炼温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。混炼胶和硫化胶溶剂萃取物的总离子流色谱如图4所示。从图4可以看出,无论是混炼胶还是硫化胶,都无法从总离子流色谱上分析出含有防焦剂CTP或邻苯二甲酰亚胺。这是由于胶料中防

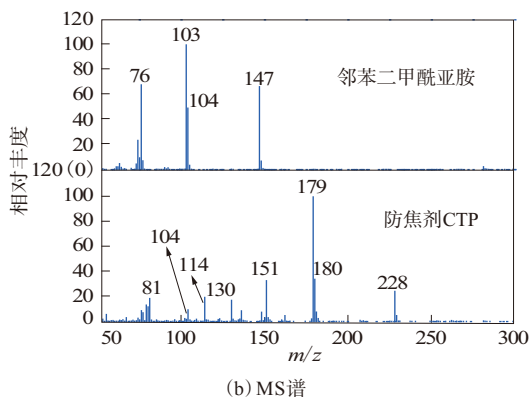
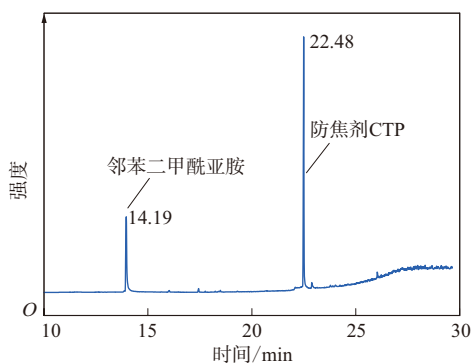
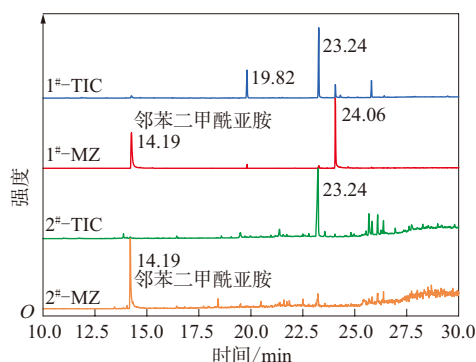


图2 防焦剂CTP与邻苯二甲酰亚胺共混溶液的总离子流色谱及MS谱



1[#]-TIC—混炼胶溶剂萃取液；1[#]-MZ—混炼胶溶剂萃取液再提取4个特征碎片离子(m/z 为103, 147, 179和228)的萃取液；2[#]-TIC—硫化胶溶剂萃取液；2[#]-MZ—硫化胶溶剂萃取液再提取4个特征碎片离子(m/z 为103, 147, 179和228)的萃取液。

图4 混炼胶与硫化胶溶剂萃取物的总离子流色谱
焦剂CTP的加入量相对于各种有机配合剂(防老剂、促进剂、活化剂、软化剂等)较小,而这些配合剂可以与防焦剂CTP同时被溶剂萃取出来,导致抽出物组分繁多,基底复杂。

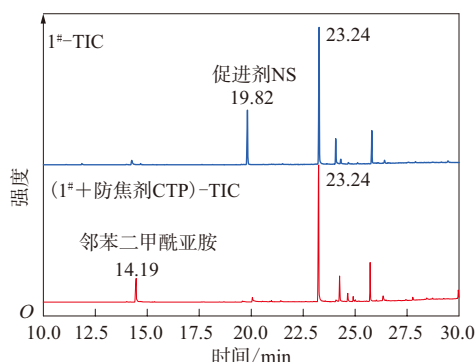
根据提取 m/z 为103, 147, 179和228的特征碎片离子的萃取液的总离子流色谱判定,在保留时间为14.19 min处的峰为邻苯二甲酰亚胺峰。因此,在加入防焦剂CTP的硫化胶中,防焦剂CTP以邻苯二甲酰亚胺形式存在,且可通过硫化胶萃取液的MS谱出现 m/z 为103和147的峰检测出来。

对于混炼胶试样,提取 m/z 为103, 147, 179和228的特征碎片离子萃取液的总离子流色谱仍然仅见邻苯二甲酰亚胺的物质峰,这与前文混炼胶中防焦剂CTP不会发生分解的论断不一致,究其原因,混炼胶溶剂萃取物在进样口高温气化过程中,防焦剂CTP与促进剂NS发生反应,生成邻苯二甲酰亚胺,又因防焦剂CTP用量相对促进剂用量较小,反应无残余。为证实此推论,在混炼胶萃取液中继续加入大量防焦剂CTP进行GC/MS分析,结果显示(见图5)谱线中仍无防焦剂CTP峰,且大量加入防焦剂CTP后邻苯二甲酰亚胺的峰明显增强,促进剂NS的峰急剧减弱,说明推论正确。

总之,混炼胶和硫化胶中的防焦剂CTP鉴定均可通过从其萃取液再提取 m/z 为103和147的碎片离子的萃取液检测邻苯二甲酰亚胺来实现。

2.3 建立GC/MS鉴定混炼胶与硫化胶防焦剂CTP的方法

由以上试验可知,判断胶料中是否含有防焦



1[#]-TIC—混炼胶溶剂萃取液；(1[#]+防焦剂CTP)-TIC—混炼胶溶剂萃取液中补加防焦剂CTP。

图5 混炼胶萃取液中补加防焦剂CTP的总离子流色谱
剂CTP可通过其萃取液进行GC/MS分析,并通过从萃取液再提取 m/z 为103和147的碎片离子的萃取液,然后通过总离子流色谱和MS谱来确定是否存在邻苯二甲酰亚胺,如果存在,则胶料中加有防焦剂CTP。

采用建立的GC/MS方法,对已知配方的成品225/55R18轮胎10个部位胶料是否加防焦剂CTP进行分析,结果如表1所示。从表1可以看出,冠带层胶、胎体胶、带束层胶、上三角胶和下三角胶中均检测出防焦剂CTP。这是因为,这些部位胶料添加了补强或粘合树脂,这类树脂含大量酚羟基且小分子较多,容易引起焦烧,故加入防焦剂CTP以避免焦烧现象发生^[3-6]。

表1 225/55R18轮胎10个部位胶料防焦剂CTP的检测结果

部 位	是否检测到防焦剂CTP	部 位	是否检测到防焦剂CTP
胎面胶	否	带束层胶	是
冠带层胶	是	气密层胶	否
过渡层胶	否	胎圈胶	否
胎侧胶	否	上三角胶	是
胎体胶	是	下三角胶	是

2.4 胶料中防焦剂CTP不同鉴定方法比较

红外光谱(IR)法鉴定硫化胶中防焦剂CTP的方法为:将硫化胶的萃取液浓缩后,涂抹在溴化钾盐片上,红外灯下烘烤至溶剂彻底挥发,然后采用IR仪测试,通过萃取液IR谱中是否有邻苯二甲酰亚胺中 $O=C-Ar-C=O$ 结构在 $(1774 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收谱峰来判断胶料中是否加有防焦剂CTP。此方法的不足在于:(1)仅规定了硫化胶中防焦剂CTP的鉴定方法,未对可能无邻苯二

甲酰亚胺生成的混炼胶中防焦剂CTP的鉴定方法做出规定；(2)准确性不够，IR谱仅能对官能团进行鉴定，无法准确到化学物质的鉴定上，若硫化胶中加入含有O=C-Ar-C=O结构的其他功能助剂，也可能被误判为防焦剂CTP；(3)灵敏度较差，萃取液基底复杂，防焦剂CTP在橡胶配方中的加入量较小(<1%)，故萃取液IR谱上(1 774±5) cm⁻¹处的谱峰极弱，且容易受到酯类物质吸收谱峰的干扰。

利用GC/MS法分析邻苯二甲酰亚胺以鉴定橡胶中防焦剂CTP的方法不受复杂基质的影响，灵敏度和准确性都较高，可鉴定质量分数小于0.05%的防焦剂CTP存在。另外，无论是混炼胶还是硫化胶，防焦剂CTP在GC/MS法测试中均以邻苯二甲酰亚胺的形式出现，测试方法简单，事半功倍。

3 结语

通过设计试验，建立GC/MS鉴定混炼胶和硫化胶中防焦剂CTP的方法。对已知配方的成品轮胎10个部位胶料进行分析证明，GC/MS法鉴定混炼胶和硫化胶中是否存在防焦剂CTP有效，具有

实用性；与IR法鉴定硫化胶中的防焦剂CTP相比，GC/MS法不受复杂基质的影响，灵敏度和准确性较高，操作简单。

参考文献：

- [1] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京：化学工业出版社，2000：324-326.
- [2] McLafferty F W. 质谱解析(第三版)[M]. 王光辉，译. 北京：化学工业出版社，1987：232-243.
- [3] 李卫青，贾德民，傅伟文，等. 采用热重和裂解气相色谱-质谱分析方法剖析硫化胶[J]. 弹性体，2002，12(1)：52-57.
- [4] 范山鹰，王宇. 薄层色谱与气质联用联合分析橡胶制品中有机配合剂[A]. 第5届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C]. 北京：《橡胶科技市场》编辑部，2009：216-219.
- [5] 智放，于智. 防焦剂CTP对胶料性能的影响[J]. 橡胶工业，2004，51(1)：32-34.
- [6] 马文石，吴冬生，邓卫星，等. 酚醛树脂对BIIR胶料硫化特性的影响[J]. 橡胶工业，2005，52(3)：154-156.
- [7] Hanafi Ismail, Jessy R S. The Effects of High Styrene Resin on the Mooney Viscosity, Scorch Time, Cure Time and Physical Properties of Rubber Vulcanizates[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2000, 46: 205-216.

收稿日期：2016-05-13

Identification of Anti-scorching Agent CTP of Rubber Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

GAO Jianqin, WANG Can, DONG Dong

(Beijing Red Avenue Innovation Technology Co., Ltd, Beijing 100176, China)

Abstract: Based on the mechanism of the reaction of anti-scorching agent CTP and accelerator which produced phthalimide, the method of gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) for the identification of anti-scorching agent CTP in unvulcanized rubber and vulcanized rubber was established. It was then validated by known formulations. Compared with infrared spectroscopy (IR) method, the GC/MS method was more sensitive and accurate in the determination of anti-scorching agent CTP in unvulcanized and vulcanized rubber.

Key words: gas chromatography; mass spectrometry; anti-scorching agent CTP; phthalimide

ANRPC预计2016年天然橡胶产量小幅增长

中图分类号：TQ332 文献标志码：D

据天然橡胶生产国协会(ANRPC)最新发布的统计数据，2016年1—9月，ANRPC成员国天然橡胶(NR)总产量为795.2万t，与上年同期的795.4万t接近；预计2016年ANRPC成员国NR产量将达到

1 109.2万t，较2015年的1 104.2万t小幅增长0.5%。

2016年1—9月，中国、菲律宾和马来西亚NR产量同比分别下降6.7%，8.2%和10.0%，泰国和印度尼西亚同比均增长0.6%，越南和印度同比均增长4.4%，柬埔寨同比增长6.1%，斯里兰卡同比增长7.2%。

(余 雯)