

橡胶助剂测试方法研究进展

陆 铭,王 婷,王永伟,贾 昧,马金峰,李花婷

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:阐述硫化促进剂、不溶性硫黄、硫化活性剂、防老剂及黏合剂 5 类通用橡胶助剂的关键技术指标以及相应测试方法的研究进展。有效含量或纯度将成为橡胶助剂质量评价的重要技术指标,建立完善的橡胶助剂检测评价体系十分必要。

关键词:橡胶助剂;有效含量;测试评价;进展

随着橡胶工业的发展,高性能橡胶产品以及激烈的市场竞争对橡胶助剂的内在质量要求越来越高。除了常规检测指标之外,有效含量或纯度将成为橡胶助剂质量评价的重要技术指标。色谱技术得到越来越广泛的应用,在指导和控制生产、剖析产品质量等方面发挥了重要的作用。

1 硫化促进剂的测试评价

促进剂性能评价一般包括熔点、灰分含量、加热减量、筛余物含量、溶剂不溶物含量等非关键性指标,但是它们仅能作为产品纯度、水分和细度的控制指标,无法断定产品的真伪。通过熔点可判断促进剂的纯度,在一定范围内熔点越高,表明纯度越高;加热减量表征产品最终烘干程度,是否吸潮;筛余物含量用于衡量产品的细度和可否在胶料中均匀分散;灰分含量表征促进剂中其他无机杂质的含量;溶剂不溶物含量则用来考察促进剂的贮存稳定性,在贮存温度较高时,特别是在炎热的夏季,可定期(通常为 6 个月)检测它是否分解。可以看出,上述几种指标几乎与产品的有效含量无关,即使有效含量较低的产品甚至伪劣产品也能符合国家标准“合格品”的要求。而通过有效含量的检测,可筛选出有效含量较高的产品,提高工艺水平;同时有效含量的检测可作为生产质量控制手段,待工艺、配方确定之后,对各批次产品进行抽检,防止工艺变化或配料错误,保证产品质量

的稳定性。有效含量或纯度将成为我国助剂质量检测评价的重要技术指标之一。

现在国内大部分助剂生产企业还没有测定有效含量的手段。北京橡胶工业研究设计院首次提出采用薄层色谱法(橡胶助剂质量检测箱)、化学滴定法来测定次磺酰胺类促进剂 DZ 和 NS 的有效含量。薄层色谱法简单易行,但只能进行半定量检测,具有一定的局限性;化学滴定法主要测定促进剂 DZ 和 NS 中次磺酰胺的含量,操作简单,但在实施过程中影响因素较多,测定结果重复性差,误差较大。在纯度及有效含量检测方面,国际标准化组织(ISO)以及发达国家已积极推出相应的方法,如次磺酰胺类等促进剂主要采用高效液相色谱法测定,测定结果准确。我国 GB/T 21840—2008 中也规定用高效液相色谱法作为促进剂 NS 有效含量的测试方法。促进剂 DZ 有效含量测试方法还没有相应的国标,但因其结构与促进剂 NS 类似,其有效含量检测可参照促进剂 NS 标准。

2 不溶性硫黄的测试评价

不溶性硫黄的高温稳定性是决定其能否应用于子午线轮胎最重要的指标之一,也是评价其质量优劣的重要指标。它是指在某温度下经过一定的时间,剩余的不溶性硫黄质量与加热前试样质量的比值。据多方调研,对不溶性硫黄高温稳定

性(105℃, 15 min)的要求大致为75%~90%,少数企业要求超过90%。

目前我国尚无不溶性硫黄高温稳定性的测试标准,行业内亦无统一的测定方法,各助剂和轮胎生产企业的内部检测标准也不尽相同,技术指标无可比性。部分企业采用烘箱法测定不溶性硫黄的高温稳定性,此法虽然简单易行,但测量结果准确性差,重复性差。美国富莱克斯公司采用油浴法测定不溶性硫黄的高温稳定性。上海京海化工有限公司采用石蜡油(试样浴)和硅油(系统浴)相结合的二浴法,系统浴温度频闪值为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,试样浴与系统浴的温差和两试样浴的温差均为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$,操作中试样受热恒定,受热的温度-时间曲线近于直线。双钱集团股份有限公司开发出用差示扫描量热(DSC)法测定不溶性硫黄的高温稳定性的方法。对于不同工艺和不同复配方法的不溶性硫黄产品,其所含组分都有各自特征的比热容,因此DSC曲线峰温不同,峰温越高,表明产品的高温稳定性越好。由于DSC法投入成本较高,尚未在助剂厂中得到推广。北京橡胶工业研究设计院采用油浴法进行不溶性硫黄高温稳定性的测定,并根据实际需要,将测试条件调整为 $105^\circ\text{C} \times 15\text{ min}$ 和 $120^\circ\text{C} \times 15\text{ min}$ 。

据悉,国内不溶性硫黄标准的制定机构正在着手制定其高温稳定性的相关测试标准,测试方法拟采用油浴法,正在进行试验验证。

3 硫化活性剂的测试评价

氧化锌是橡胶配方中不可缺少的硫化活性剂。目前橡胶工业中通用的氧化锌品种为间接法氧化锌、直接法氧化锌、活性氧化锌、透明氧化锌和纳米氧化锌5种。其中直接法氧化锌、间接法氧化锌以及纳米氧化锌的检测已经有相应的国标出台。产品中锌含量以及重金属含量是检测的关键指标。

大多数氧化锌厂家采用EDTA滴定法检测锌含量,采用氧化还原滴定法检测金属锌和氧化铅含量,采用原子吸收光谱法检测其他元素铜、镉、锰含量。活性氧化锌生产厂家一般采用BET法测定比表面积,采用质量法检验堆积密度。轮

胎厂为了鉴别真假氧化锌,一般将锌含量作为最主要的检测指标,同时采用原子吸收法检验铜、镉、锰的含量。与间接法氧化锌相比,直接法氧化锌中铜、镉、锰的含量高10倍以上,北京橡胶工业研究设计院通过检测氧化锌中铜、镉、锰的含量来确定氧化锌的生产工艺,以评估价格。

纳米氧化锌的比表面积非常重要。不同纳米氧化锌的比表面积差别较大,各厂家采用的检测方法也不相同,一般采用BET法,也有部分厂家采用气相色谱法。多采用X-射线衍射法或透射电镜法测粒径,采用激光粒度仪检测团聚指数。轮胎厂对纳米氧化锌的检测一般仅限于锌含量及铜、镉、锰含量,盐酸不溶物含量、灼烧减量和加热减量等指标。

4 防老剂的测试评价

防老剂的主要品种包括对苯二胺类、萘胺类和喹啉类。以对苯二胺类防老剂为例,在美国材料试验协会(ASTM)标准中提出用气相色谱法分析对苯二胺类防老剂如防老剂6PPD, IPPD, DTPD和77PD的纯度。使用填充色谱或毛细管色谱测试,填充色谱柱为 $\phi 4\text{ mm} \times 1.828\text{ m}$, 10%甲基硅酮,色谱载体为80~100目酸洗、硅烷化硅藻土;甲基硅酮毛细管色谱柱为 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 或5%苯基硅酮毛细管色谱柱 $15\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 3.0\text{ }\mu\text{m}$,均采用程序升温技术,归一化法定量。日本JIS标准中规定对苯二胺类防老剂4020, 4010NA等用气相色谱法和高效液相色谱法测定纯度。ISO标准中在对苯二胺类防老剂检测方法中也明确规定了纯度这一技术指标,同样也是使用气相色谱法和高效液相色谱法来测定。北京橡胶工业研究设计院提出采用“面积归一法”测定防老剂4020的纯度,与GB/T 20646—2006中的测定方法相符。

5 黏合剂的测试评价

5.1 有机钴盐黏合增进剂

目前橡胶用钴盐黏合增进剂主要为有机钴盐。钴盐黏合增进剂的主要评价指标为钴含量和软化点。2008年以前,国内没有钴盐中钴含量的

检测标准,多数企业采用 EDTA 滴定法测定钴含量,仅在指示剂选择上有所区别,并根据不同的指示剂种类,调整不同的 pH 值范围。镇江迈特化工新材料有限责任公司采用铬黑 T 作为指示剂,溶液 pH 值为 10。江阴三良化工有限公司则以二甲酚橙为指示剂,溶液 pH 值为 5~6。2008 年出台了新癸酸钴、硼酰化钴的行业标准:HG/T 4072—2008《硼酰化钴》,HG/T 4073—2008《新癸酸钴》。标准中钴含量的测定以甲基橙为指示剂,有机溶剂溶样,并用氯化锌返滴定,步骤繁琐,终点判定不明显。

钴以二价状态存在时,能与 EDTA 生成络合物,但在氨性溶液中,经过过氧化氢氧化后,生成稳定的三价钴和氨的络合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$,不能再与 EDTA 络合;镍与钴不同,始终以二价状态存在。依据此原理,北京橡胶工业研究设计院以紫脲酸铵作指示剂,通过二价钴氧化前后 EDTA 滴定溶液的消耗量,测定出钴的含量,并能同时测定出镍含量,该方法为测定硼酰化钴、新癸酸钴中的钴含量提供了更方便、灵敏的检测手段。

5.2 间甲黏合体系

间甲黏合体系的主要组成:(1)次甲基给予体,如黏合剂 RA-65;(2)间苯二酚给予体,主要由间苯二酚与甲醛或乙醛的预缩合树脂组成,如黏合剂 R-80(间苯二酚-80)。

目前黏合剂 RA-65 和黏合剂 R-80 的检测均无相关标准。黏合剂 RA-65 的主要技术指标是灰分含量、水分含量、细度、筛余物含量、黏合剂 A 含量等。黏合剂 A 含量是最重要的检测指标,而黏合剂 A 的质量控制需检测其游离甲醛和结合甲醛含量。首先采用水溶方法测定其有效含量,再测定水溶出部分的游离甲醛和结合甲醛的含量,就能判定生产黏合剂 RA 时所用的黏合剂 A 是否合格。HG/T 2191—1991 规定:黏合剂 A 的游离甲醛含量 $\leq 5.0\%$,结合甲醛含量 $\geq 40.0\%$ 。其测定方法简单。采用次碘酸钠将甲醛氧化成甲酸钠,然后在酸性介质下用硫代硫酸钠滴定剩余次碘酸钠中释放出的碘,就可算出游离甲醛含量。将产品先经酸性水解,将甲氧基先水解成甲醇,然后同样用次碘酸钠氧化成甲酸钠,采用测定游离

甲醛相同的方法即可测出结合甲醛的含量。国内外生产和应用厂家一般都是按照上述方法进行检测。

黏合剂 R-80 是间苯二酚给予体,是由 80% 的间苯二酚与 20% 聚合物组成的复合物,由于间苯二酚已经预分散到含分散剂的聚合物载体中,这不仅提高了间苯二酚在胶料中的分散性,而且减少了混炼操作中产生的刺激性烟雾。目前各企业生产的黏合剂 R-80 质量稳定,产品技术指标较统一。黏合剂 R-80 的主要技术指标有 4 个:灰分含量(550℃)、加热减量(65℃)、密度、间苯二酚含量。其中间苯二酚含量为最重要的检测指标,可参照 HG/T 2188—1991 进行检测。

5.3 间苯二酚-甲醛树脂

间苯二酚-甲醛树脂产品包括改性和非改性树脂,种类、牌号繁多。目前尚无相关国标或行业标准,各企业的标准无法统一;厂家往往自定产品牌号,所使用的改性剂也有较大差异。因此,无法进行该类产品的指标对比以及有效含量的确定。

6 结语

综上所述,促进剂、防老剂的有效含量或纯度测定、不溶性硫黄的高温稳定性测定,以及分别通过测定重金属含量和结合甲醛含量对氧化锌和黏合剂 RA-65 的质量进行鉴别和评价等都是橡胶助剂使用厂家要面临的检测难题。对用量大、重要的橡胶助剂进行检测评价,并建立完善、系统的橡胶助剂检测评价体系是非常必要的。

北京橡胶工业研究设计院开展了“橡胶助剂评价测试技术平台”项目,有望通过整合评价测试资源,在检测橡胶助剂理化指标的基础上,结合胶料配方设计和性能方面的研究,对橡胶助剂进行进一步的性能分析和评价,为橡胶助剂、轮胎等生产企业提供检测和评价综合性技术服务,为有针对性地改进产品质量提供依据。该平台首次提出采用一整套橡胶助剂的产品测试、性能评价数据、比对分析结果,指导国内橡胶助剂、轮胎行业的产品研发、产品升级换代、技术创新,为国内橡胶助剂行业的实际生产、研发服务,并将有利于促进我国橡胶原材料整体检测水平的提高。