

橡胶助剂检测技术概述

李淑娟¹, 孙清², 范山鹰¹

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 常州曙光化工厂, 江苏 常州 213127)

摘要: 介绍橡胶助剂的检测标准, 阐述橡胶助剂检测的意义, 举例说明红外光谱法、高效液相色谱法等橡胶助剂常用的定性和定量分析方法, 简要描述橡胶助剂性能评价的基本流程。

关键词: 橡胶助剂; 标准; 定性分析; 定量分析; 性能评价

橡胶助剂是轮胎和橡胶制品生产所必须的原材料, 主要包括防老剂、硫化剂、促进剂、活性剂、增塑剂和填料。橡胶助剂的性质直接关系到轮胎和橡胶制品的性能, 因此橡胶助剂的检测和质量控制势在必行。

1 橡胶助剂的检测标准

橡胶助剂品种繁多, 质量检测最基本的依据为国家标准。已建立相关国家标准的常用橡胶助剂采用国家标准检测, 比较特殊的橡胶助剂采用行业标准检测, 没有国家和行业标准的橡胶助剂采用企业标准检测。随着国家标准公认度以及对橡胶助剂检测重要性认知度的提高, 新的国家标准制订和原有国家标准的修订有力推动了橡胶助剂检测技术的发展。部分橡胶助剂检测标准如表1所示。

2 橡胶助剂检测意义

目前, 国家并没有强制橡胶助剂进行质检的法律法规, 部分不法企业在橡胶助剂里掺假甚至直接用外观相似的伪劣品冒充正品, 这在扰乱市场竞争的同时使得整个销售市场混乱, 导致正规橡胶助剂生产企业销量遭到冲击, 也让橡胶助剂的使用企业产品出现严重质量问题而损失惨重。一般判断橡胶助剂优劣的标准比较表观, 且具有局限性。因此, 橡胶助剂企业对自身产品进行严格检测的同时, 提供质量指标的检测报告可为产品增添亮点, 并为企业获得更广阔的市场。橡胶助剂的关键质量指标一般是定性和定量信息, 即合格产品的分子结构与标准

表1 部分橡胶助剂的检测标准

橡胶助剂	检测标准
促进剂M	GB/T 11407-2003
促进剂DM	GB/T 11408-2003
促进剂CBS	HG/T 2096-2006
促进剂TMTD	HG/T 2334-2007
促进剂TBzTD	HG/T 4234-2011
促进剂DPG	HG/T 2342-2010
促进剂DCBS	HG/T 4140-2010
促进剂ETU (乙撑硫脲)	HG/T 2343-1992
促进剂TETD (二硫化四乙基秋兰姆)	HG/T 2344-1992
促进剂TBBS	GB/T 21840-2008
促进剂NOBS	GB/T 8829-2006
防老剂RD	GB/T 8826-2011
防老剂4010NA	GB/T 8828-2003
防老剂6PPD	GB/T 21841-2008
防老剂PAN	GB/T 8827-2006
防老剂DTPD (3100)	HG/T 4233-2011
对苯二胺防老剂	GB/T 20646-2006
橡胶用不溶性硫黄	HG/T 2525-1993
氧化锌 (间接法)	GB/T 3185-1992
工业硬脂酸	GB/T 9104-2008
炭黑	GB/T 3778-2011
沉淀水合二氧化硅	HG/T 3061-2008
固体古马隆-茛树脂	YB/T 5093-2005
粘合促进剂癸酸钴	HG/T 4073-2008
天然碳酸钙	GB/T 20460-2006
氧化锌	GB/T 18951-2003
硫黄	GB/T 18952-2003
硬脂酸	GB/T 18953-2003
双-〔丙基三乙氧基硅烷〕-四硫化物 硅烷偶联剂	HG/T 3742-2004
双-〔丙基三乙氧基硅烷〕-二硫化物 硅烷偶联剂	HG/T 3740-2004

样品吻合,且其纯度达标;企业也可提供橡胶助剂的应用评价信息,以证实产品在胶料中良好的应用性能,从而提升产品质量的可信度。

3 橡胶助剂检测方法

3.1 定性检测方法

橡胶助剂的定性检测可提供产品的分子结构信息,以确定产品的分子结构。有机橡胶助剂可采用红外光谱法、气相色谱-质谱法、气相-液相色谱法和化学法等方法定性,无机橡胶助剂可采用红外光谱法、原子吸收光谱法、能谱法和化学法等方法定性。其中,红外光谱法是使用最广泛、最便捷的方法之一。从红外光谱中不但可以获得产品官能团信息,而且可与目标物的红外光谱进行匹配度比较,反映产品与类似知名产品的相似程度。例如,某石油树脂D样品与国外树脂E样品的红外光谱如图1所示。可以看出,2个产品均为烃类化合物,且不饱和烃(如芳烃)的组分含量比较大,经计算二者红外光谱匹配度为98%,这说明2个样品若为纯净物则其分子结构非常相似,若为混合物则各组分所占比例相近。

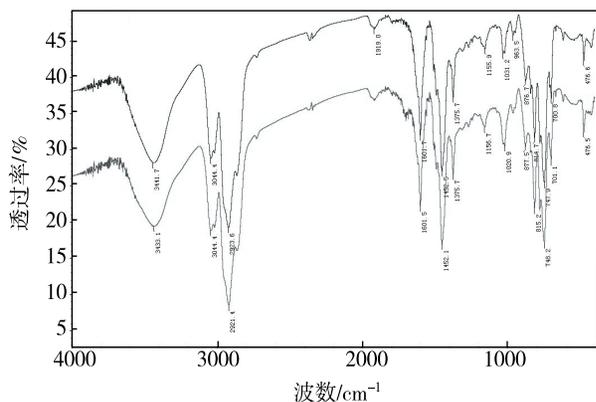


图1 石油树脂D样品和E样品的红外光谱

色谱法定性无法获取分子结构信息,只能通过相同实验条件下与标准样品比对保留时间和谱线进行分析。间苯二酚产品与间苯二酚标准样品的高效液相色谱如图2所示,可以看出,2个样品的保留时间基本相同,可以认为间苯二酚产品分子结构与标准样品一致。

3.2 定量检测方法

橡胶助剂的定量检测需要提供产品的有效组分

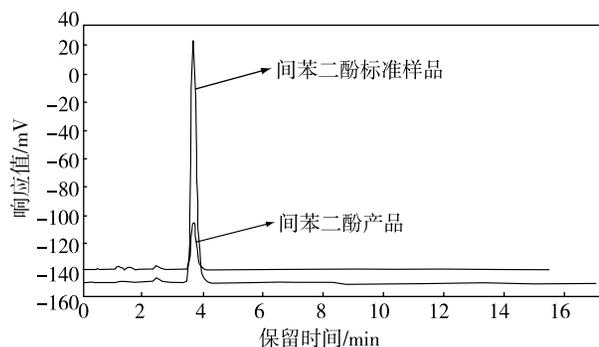


图2 间苯二酚产品和标准样品的高效液相色谱

含量(或纯度)或者某一组分含量。有机助剂的定量测试常采用高效液相色谱法和气相色谱法;无机助剂的定量测试常采用元素含量测定法和化学滴定法;分析部分复合助剂各组分含量时,往往需要借助分离手段,再采用针对性的方法进行分析。间苯二酚-甲醛树脂中游离间苯二酚的含量已在行业内作为该产品的一项质量指标,但测试游离间苯二酚含量的方法却没有统一标准。笔者曾针对其检测方法展开研究,采用高效液相色谱法检测产品中游离间苯二酚的含量,并建立了标准物质间苯二酚色谱峰面积与浓度的标准曲线,如图3所示。

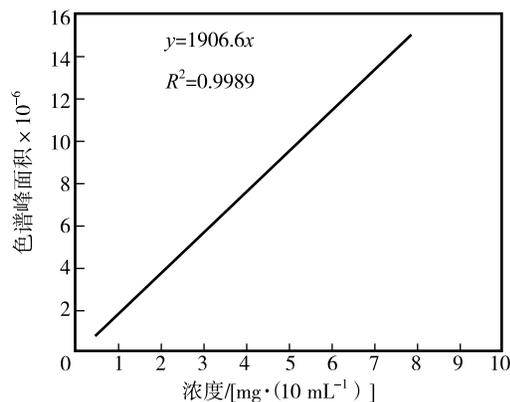


图3 标准物质间苯二酚的标准曲线

此曲线的线性回归方程为 $y=1906.6x$,线性相关系数 $r=\sqrt{R^2}=0.9994$,表示浓度和色谱峰面积2个变量有较好的线性相关性。

4 橡胶助剂性能评价方法

橡胶助剂在胶料中的性能评价是体现其应用性能最直观的方法,也是下游客户衡量该助剂质量的重要依据。一般不同用途的橡胶助剂,所评价的胶料物理性能指标有所差异。如对于防老剂一般考察

其胶料热空气老化前后物理性能或耐臭氧老化性能等；对于硫化剂一般考察其胶料的物理性能和交联密度等；对于软化剂一般考察其胶料的加工性能、物理性能和弹性等；对于填料则一般考察其胶料硬

度、物理性能、耐磨性能和分散性能等。通过分析对比，得到橡胶助剂对胶料各项性能的影响，从而评价橡胶助剂的综合应用性能。橡胶助剂性能评价方法基本相同，流程如图4所示。

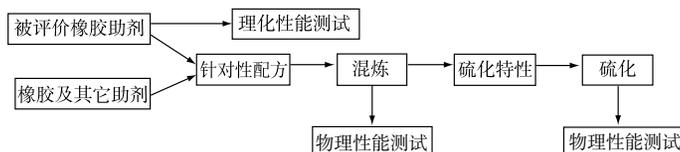


图4 橡胶助剂性能评价基本流程

5 结语

总的说来，提升橡胶助剂的质量可采取以下措施：（1）生产原料应在信誉良好生产企业或销售商处采购，最好直接从厂家购买；（2）要求原料供货商提供具有权威性的第三方检测报告；（3）产品除提供基本的标准检测指标外，还应提供关键指标的

检测报告；（4）提供产品的应用性能评价报告，为开拓销售市场提供最直接的技术信息。

产品质量关乎企业声誉和经济利益，建议橡胶助剂生产商在严格控制自身产品质量的同时，针对产品使用者的特殊要求进行关键指标的分析评价，建立良性循环体制，以防止不正当竞争影响企业发展。

Instrumental Analysis Technology of Rubber Additives

Li Shujuan¹, Sun Qing², Fan Shanying¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China;

2. Changzhou Shuguang Chemical Factory, Changzhou 213127, China)

Abstract: The instrumental analysis technology of rubber additives and relevant testing standards were introduced, and the significance of rubber additive testing was demonstrated. Commonly used qualitative and quantitative analysis methods were discussed, for example, infrared spectroscopy (IR) and high performance liquid chromatography (HPLC). A brief description of the basic performance assessment process of rubber additives was presented.

Keywords: rubber additives; standards; qualitative analysis; quantitative analysis; performance assessment



信息·资讯

印度7月天然橡胶产量同比下降32%

据印度橡胶局统计，2013年7月，印度天然橡胶产量同比下降32%，至4.6万t；消费量同比下降4%，至8.25万t，进口量同比增长39%，至29311 t，出口量则由上年同期的1882 t骤降

至40 t。2013年4-7月，印度天然橡胶产量同比下降18.6%，至19.6万t；消费量同比微降2%，至330480 t。

朱永康