

轮胎硫化胶中生胶体系的鉴别

张艳玲, 齐生凯, 吴爱芹, 王宝金, 张清智, 丁兆娟

(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要:通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定不同牌号天然橡胶(NR)和异戊橡胶(IR)中的无机元素含量,确定磷元素作为NR的鉴定元素,钕和钛元素等作为IR的鉴定元素,并检测乳聚丁苯橡胶、溶聚丁苯橡胶和顺丁橡胶等生胶中的磷、钕、钛等元素的含量。论述了以磷元素含量为主、钕和钛元素含量为辅的轮胎硫化胶中生胶体系的鉴别方法。

关键词:天然橡胶;异戊橡胶;磷元素;生胶;轮胎硫化胶;鉴别

中图分类号:TQ330.7⁺2;TQ332.1;TQ333.3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)11-0867-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0867



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)由天然胶乳经过凝固和干燥等加工工序制造而成。NR一般由质量分数为0.94的橡胶烃和质量分数为0.06的非橡胶烃如蛋白质、类脂物和糖类组成^[1-2]。磷脂是类脂物的主要成分,显著影响天然胶乳的产量和稳定性,以及NR的硫化特性和抗氧化性能^[3]。异戊橡胶(IR)是以异戊二烯为单体,以钕系或钛系等催化剂催化合成的橡胶,其具有与NR相似的化学组成、结构和物理性能^[4]。

NR和IR是轮胎胶料所用的主要胶种,其结构单元都是异戊二烯,对两者生胶的鉴别方法有红外光谱法(GB/T 7764—2017)和韦氏试验法。红外光谱法是通过非胶组分蛋白质的酰胺吸收带鉴别NR与IR^[5]。对于轮胎硫化胶中NR与IR的鉴别,国内少有报道。本工作通过检测NR和IR生胶及其轮胎硫化胶中磷元素以及钕和钛等元素含量并进行分析对比,以达到鉴别轮胎硫化胶中的生胶体系的目的。

1 实验

1.1 主要原材料

生胶:4种NR(NR-1[#]—4[#],分别为印尼RSS1[#]、马来西亚SMR-10和SMR-L、泰国STR20),4种

IR(IR-1[#]—4[#],分别为抚顺伊科思新材料有限公司IR70和IR80、日本瑞翁株式会社IR2200、青岛伊科思新材料有限公司IR70),2种乳聚丁苯橡胶(ESBR)(ESBR-1[#]和2[#],分别为中国石化齐鲁石化公司ESBR1712和ESBR1502),10种溶聚丁苯橡胶(SSBR)[SSBR-1[#]—10[#],分别为日本JSR株式会社SSBR HP755R、中国台橡股份有限公司SSBR2466、意大利埃尼集团SSBR2564T、朗盛化学(中国)有限公司SSBR5025、中国石油昆仑独山子石化有限公司SSBR2557-S、日本旭化成株式会社SSBRF3440、日本JSR株式会社SSBR HPR850、日本瑞翁株式会社SSBR NS612和SSBR NS616、德国朗盛集团VSL2438 2HM]、6种顺丁橡胶(BR)(BR-1[#]—6[#],分别为中国石化燕山石化公司BR9000和BR40、意大利埃尼集团BR450、中国石化齐鲁石化公司BR9000、阿朗新科有限公司BR CB24、意大利埃尼集团低顺式BR)。

试剂:磷、钕、钛、锂、锑、铈、锡、硒、钴及镍10个浓度为1 000 mg·kg⁻¹的标样,国家有色金属及电子材料分析测试中心产品;盐酸和硝酸,优级纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 配方

A系列硫化胶:NR-4[#]/ESBR-2[#](并用比为10/90,20/80,30/70,40/60,50/50) 100,炭黑N660 50,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,环保芳烃油(TDAE) 7,防护蜡 1,防老剂6PPD 2,防老剂

作者简介:张艳玲(1983—),女,河南濮阳人,思通检测技术有限公司工程师,学士,主要从事橡胶及配合剂的检测和轮胎配方剖析工作。

E-mail:zhangyanlingv@163.com

TMQ 0.75,树脂 2,硫黄 3,促进剂TBBS 1。

B系列硫化胶:NR-4[#]/SSBR-2[#](并用比为5/95,10/90,20/80,30/70,40/60,50/50) 100,炭黑N375 50,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,TDAE 7,防护蜡 1,防老剂6PPD 2,防老剂TMQ 0.75,树脂 2,硫黄 3,促进剂TBBS 1。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10~120型密炼机,上海科创仪器有限公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;SK2-4-10型马弗炉,龙口市先科仪器有限公司产品;arium[®]comfort I型超纯水机,德固赛多利斯科学仪器有限公司产品;8300型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国铂金埃尔默股份有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 硫化胶制备

胶料采用两段混炼工艺。采用密炼机进行一段混炼,转子转速为80 r·min⁻¹。混炼工艺为:NR/SBR和炭黑(40 s)→小料(60 s)。采用开炼机进行二段混炼,混炼工艺为:一段混炼胶(40 s)→硫黄和促进剂(30 s)→最小辊距打三角包3次→2 mm辊距下片。胶料硫化条件为165 ℃×20 min。

1.4.2 硫化胶样品预处理

称取约1 g硫化胶样品,经电炉碳化,550 ℃马弗炉灰化,灰化物用10 mL质量分数为0.2的稀盐酸溶解,溶解液在电热板上加热5 min,转移至100 mL容量瓶,水定容,待测。

1.4.3 标准溶液配制

分别取10个元素的标准溶液各5 mL置于100 mL容量瓶中,以质量分数为0.05的硝酸溶液定容得各元素质量浓度分别为50 mg·L⁻¹的混合母液,再逐级稀释得各元素质量浓度分别为0.05,0.1,0.5,1.0,2.0和5.0 mg·L⁻¹的混合工作标准溶液。

1.5 测试分析

ICP-OES工作条件:高频发生器功率为1 300 W,等离子体气流量为10 L·min⁻¹,辅助气流量为0.2 L·min⁻¹,雾化气流量为0.55 L·min⁻¹,进样量为1.5 mL·min⁻¹,水平观测。10个元素检测均选择最佳分析波长,读数2次。

仪器准备好,以质量分数为0.05的硝酸溶液

作为空白试剂进行测试,再在相应波长下,按质量浓度由低到高(0.05~5.0 mg·L⁻¹)的顺序测定系列标准溶液中各待测元素的光谱强度。以各元素光谱强度为纵坐标,元素质量浓度为横坐标,绘制工作曲线。再测试硫化胶样品和灰化空白样品。

2 结果与讨论

2.1 NR和IR生胶检测结果

对4种NR和IR生胶分别进行10个元素定量检测,结果如表1所示。

表1 NR和IR生胶元素含量

样 品	元素含量/(mg·kg ⁻¹)		
	磷	钕	钛
NR-1 [#]	496	N. D.	N. D.
NR-2 [#]	478	N. D.	N. D.
NR-3 [#]	470	N. D.	N. D.
NR-4 [#]	610	N. D.	N. D.
IR-1 [#]	N. D.	85	N. D.
IR-2 [#]	N. D.	133	N. D.
IR-3 [#]	N. D.	N. D.	554
IR-4 [#]	N. D.	166	N. D.

注:N. D.表示未检出。

从表1可以看出,NR中磷元素含量为470~610 mg·kg⁻¹,不含钕和钛元素。钕系IR中钕元素含量为85~166 mg·kg⁻¹,含量较低;钛系IR中钛含量较高,但IR中不含有磷元素。根据测试结果,选定磷元素作为鉴定NR和IR的判断依据,钕和钛等元素作为补充依据。

2.2 SBR和BR生胶检测结果

轮胎胶料中NR或/和IR与SBR或BR并用的情况较多,SBR和BR中如果含有磷元素可能影响NR和IR的鉴别,因此对2种ESBR、10种SSBR和6种BR生胶中的磷、钕、钛等10个元素进行定量检测,检出结果如表2所示。

从表2可以看出,2种ESBR中,10个元素均未检出。10种SSBR中,磷元素:1种含量为205 mg·kg⁻¹,1种含量为107 mg·kg⁻¹,5种含量为60 mg·kg⁻¹以下,3种未检测出;钕元素未检出;钛元素:只有2种检出,且含量在25 mg·kg⁻¹以下。6种BR中,磷元素:1种含量为200 mg·kg⁻¹左右,5种含量在100 mg·kg⁻¹以下;钕元素:有4种检测出,且2种含量为300 mg·kg⁻¹左右,1种含量为172

表2 SBR和BR生胶元素含量				
样 品	元素含量/(mg·kg ⁻¹)			
	磷	钕	钛	镍
ESBR-1 [#]	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
ESBR-2 [#]	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SSBR-1 [#]	N. D.	N. D.	9	16
SSBR-2 [#]	205	N. D.	N. D.	N. D.
SSBR-3 [#]	56	N. D.	22	82
SSBR-4 [#]	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SSBR-5 [#]	107	N. D.	N. D.	12
SSBR-6 [#]	9	N. D.	N. D.	18
SSBR-7 [#]	13	N. D.	N. D.	22
SSBR-8 [#]	9	N. D.	N. D.	14
SSBR-9 [#]	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SSBR-10 [#]	9	N. D.	N. D.	14
BR-1 [#]	83	N. D.	N. D.	N. D.
BR-2 [#]	9	26	N. D.	N. D.
BR-3 [#]	180	323	N. D.	N. D.
BR-4 [#]	86	319	N. D.	N. D.
BR-5 [#]	92	172	N. D.	N. D.
BR-6 [#]	86	N. D.	N. D.	N. D.

注:同表1。
mg·kg⁻¹,1种含量在30 mg·kg⁻¹以下;钛元素及其他元素均未检出。

2.3 硫化胶磷元素检测结果

2.3.1 A系列硫化胶

NR-4[#]/ESBR-2[#]并用胶磷元素含量检测结果如表3所示。

表3 NR-4 [#] /ESBR-2 [#] 并用胶磷元素含量		
并用比	磷元素含量/(mg·kg ⁻¹)	
	检测值	理论值 ¹⁾
10/90	46	36
20/80	63	71
30/70	102	107
40/60	115	142
50/50	139	178

注:1)以NR-4[#]生胶中磷元素含量计算。
从表3可以看出,NR/ESBR并用胶中磷元素含量的检测值与理论值相近,这表明轮胎硫化胶中除橡胶外其他助剂不含有磷元素。

2.3.2 B系列硫化胶

NR-4[#]/SSBR-2[#]并用胶磷元素含量检测结果见表4。

表4的试验结果与表3一致,即NR-4[#]/SSBR-2[#]并用胶中磷元素含量的检测值与理论值相近。

2.4 轮胎硫化胶中生胶的鉴别

轮胎胶料中既有NR和IR单独使用的情况,也

表4 NR-4 [#] /SSBR-2 [#] 并用胶磷元素含量		
并用比	磷元素含量/(mg·kg ⁻¹)	
	检测值	理论值
5/95	149	131
10/90	155	143
20/80	178	167
30/70	199	191
40/60	218	214
50/50	231	238

有NR和IR与SBR或/和BR并用的情况^[6-7],通过ICP-OES测试鉴别轮胎硫化胶中的生胶体系,有以下几种情况。

2.4.1 NR或/和IR体系

在轮胎硫化胶中,除橡胶外的其他助剂和填料中不含有磷元素。因此对于NR或/和IR体系的判断较简单,设硫化胶样品中磷元素含量的检测值为C(mg·kg⁻¹),橡胶烃含量为X,则橡胶中的磷元素含量[W(mg·kg⁻¹)]见公式(1)。

$$W=C/X \tag{1}$$

W值在表1中NR的磷含量范围内,判断生胶为NR;W值小于表1中NR的磷含量范围,且检测到钕或较高含量的钛元素,判断生胶为NR/IR并用胶;未检出磷,则判断生胶为IR。

2.4.2 NR或/和IR/其他橡胶体系

设硫化胶样品中NR或/和IR与其他橡胶的并用比为A/B,由聚异戊二烯橡胶引入的磷元素含量为Y,其他橡胶引入的磷元素含量为Z,则公式(2)成立。

$$(AY+BZ)/(A+B)=C/X \tag{2}$$

2.4.2.1 NR或/和IR/ESBR体系

由生胶测试结果知,ESBR中不含磷元素,此时Z值为0,则Y值计算方法见公式(3)。

$$Y=C(A+B)/AX \tag{3}$$

这种情况同2.4.1,即Y值在表1中NR的磷元素含量范围内,判断生胶为NR/ESBR并用胶;Y值低于表1中NR的磷元素含量范围,且检测到钕或较高含量的钛元素,判断生胶为NR/IR/ESBR并用胶;未检出磷,判断生胶为IR/ESBR并用胶。

2.4.2.2 NR或/和IR/SSBR体系

分两步假设计算。
第1步:假设硫化胶样品中磷元素全部来源于IR,则按公式(3)计算出全部由IR引入的磷元素含量Y。

第2步:假设胶料样品中磷元素全部来源于SSBR,则全部由SSBR引入的磷元素含量 $Z_{SSBR} = C(A+B)/BX$ 。

由表2测试结果知,SSBR中磷元素含量最大值为 $205 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,若 Z_{SSBR} 大于该值, Y 值在表1中NR的磷元素含量范围内,则判断生胶为NR/SSBR并用胶;若 Z_{SSBR} 小于该值,且检测到钕或较高含量的钛元素,则判断生胶为IR/SSBR并用胶;若 Y 值小于表1中NR的磷元素含量范围, Z_{SSBR} 大于 $205 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,则生胶判断为NR/IR/SSBR并用胶。

2.4.2.3 NR或/和IR/BR体系

与NR或/和IR/SSBR体系类似,分两步假设计算。

第1步:假设硫化胶样品中磷元素全部来源于IR,则按公式(3)计算出全部由IR引入的磷元素含量 Y 。

第2步:假设硫化胶样品中磷元素全部来源于BR,则全部由BR引入的磷元素含量 $Z_{BR} = C(A+B)/BX$ 。

由表2测试结果知,BR中磷元素含量最大值为 $180 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,若 Z_{BR} 大于该值, Y 值在表1中NR的磷含量范围内,则判断生胶为NR/BR并用胶;若 Z_{BR} 小于该值,且检测到较高含量的钛元素(受BR影响,钕元素作为参考),则判断生胶为IR/BR并用胶;若 Y 值小于表1中NR的磷含量范围, Z_{BR} 值大于

$180 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,则判断为NR/IR/BR并用胶。

NR中磷元素含量受产地影响,实验室应尽可能收集不同产地不同牌号的NR,将检测的磷元素含量形成数据库。

3 结语

本工作检测并汇总了各种生胶中的磷、钕、钛等元素含量,通过分析生胶的磷元素含量,探讨了不同轮胎硫化胶中生胶体系的鉴别,建立起以磷元素含量检测为主、钕和钛含量检测为辅的轮胎硫化胶中生胶,尤其是NR和IR的鉴别方法。

参考文献:

- [1] Amnuayporn Sri S, Nimpaboon A, Sakdapipanich J, et al. Role of Phospholipids and Proteins on Gel Formation and Physical Properties of NR During Accelerated Storage[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009, 62(3): 88-92.
- [2] 林广义,孔令伟,井源,等. 不同产地天然橡胶标准胶的微观结构和性能[J]. 橡胶工业, 2018, 65(6): 605-611.
- [3] 魏丽娜,李婧,程原,等. 天然橡胶中磷脂的作用[J]. 材料导报, 2015, 29(26): 418.
- [4] 魏廷贤. IR在轮胎胶料中的应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(6): 341.
- [5] 周淑华,谭亮红,王进. 利用非橡胶烃成分鉴别NR与IR[J]. 橡胶工业, 2003, 50(9): 574.
- [6] 倪淑杰,马秀菊,闫福江,等. 常用橡胶二元并用体系胶种的鉴定[J]. 轮胎工业, 2017, 37(1): 46-49.
- [7] 张红梅. 裂解气相色谱在轮胎用橡胶种类鉴定中的应用[J]. 轮胎工业, 2012, 32(6): 377-382.

收稿日期: 2019-06-03

Identification of Raw Rubber Materials in Tire Vulcanizate

ZHANG Yanling, QI Shengkai, WU Aiqin, WANG Baojin, ZHANG Qingzhi, DING Zhaojuan

(Stone Testing Technology Co., Ltd, Qingdao 266000, China)

Abstract: The contents of inorganic elements in natural rubber (NR) and isoprene rubber (IR) were determined by ICP-OES. Phosphorus element was selected as the identification element of NR, and neodymium and titanium elements were used for IR. The contents of phosphorus, neodymium and titanium elements in raw rubber such as emulsion styrene-butadiene rubber, solution styrene-butadiene rubber and butadiene rubber were tested. The identification methods of raw rubber materials in tire vulcanizate using phosphorus element content as the main detection index, and neodymium and titanium contents as supplement were discussed.

Key words: NR; IR; phosphorus element; raw rubber; tire vulcanizate; identification