

标准与检测

薄层色谱法在橡胶工业分析中的应用

范山鹰, 李淑娟, 周乃东

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 本文从轮胎胶料未知化学成分分析、橡胶制品和胶料未知化学成分分析、橡胶表面喷霜物检测、防老剂 **RD** 有效含量半定量测定及原材料质量检验 5 个方面, 阐述了薄层色谱法在橡胶工业分析中的应用。根据我国橡胶工业的现状, 薄层色谱分析特别适合于在中小型企业中推广应用。

关键词: 薄层色谱; 橡胶助剂; 喷霜; **RD** 有效含量; 质量检验; 定性分析

薄层色谱法(简称 **TLC**)是 50 年代从经典柱色谱法和纸色谱法基础上发展起来的一种色谱技术。此后, 人们对薄层色谱法的标准化、规范化及扩大应用等方面进行了许多工作, 使该方法日趋成熟。薄层色谱具有灵敏度及分辨率高、分离快速、操作方便、同时分离多个样品、样品预处理简单、设备简单等特点, 特别适合我国国情, 尤其适合于在中小型企业中推广应用, 已成为许多实验室不可缺少的分离手段。该方法在科研、教学、生产等各个领域广泛应用, 分离对象也无所不包。目前它正在向联用的方向发展, 如薄层色谱 - 气相色谱 - 质谱联用, 或薄层色谱 - 红外光谱等的联用。

北京橡胶工业研究设计院物化检测实验室从二十世纪 50 年代开始研究用薄层色谱法分析橡胶中的防老剂、促进剂。近年来, 该实验室又研究了软化剂、增粘剂等助剂的薄层色谱分析, 并应用到轮胎剖析、橡胶制品以及混炼胶的剖析、橡胶表面喷霜物检测、橡胶原材料质量检验等方面, 并研制开发出薄层色谱检测箱成为“移动实验室”。该实验室正在进一步研究薄层色谱在无机化合物方面的应用, 使其在橡胶工业中具有更广的分析范围。本文介绍薄层色谱法在橡胶工业分析方面的应用。

1 橡胶成品和半成品中未知助剂成分的鉴定

1.1 轮胎中防老剂和促进剂的分析

早在二十世纪 70 年代末, 北京橡胶工业研究

设计院就开始对国外轮胎进行全剖析, 20 多年来不间断地跟踪国外轮胎发展方向, 为我国的轮胎工业发展做出了重要贡献。

在胶料化学组分分析工作中, 采用薄层色谱分析法对防老剂、促进剂、增粘剂进行定性分析。图 1 是 2005 年对国外 6 条子午线轮胎和斜交轮胎的胶料鉴定防老剂、促进剂的薄层色谱图(原为彩色图片), 表 1 是对其中两条胎的色谱图解析结果。

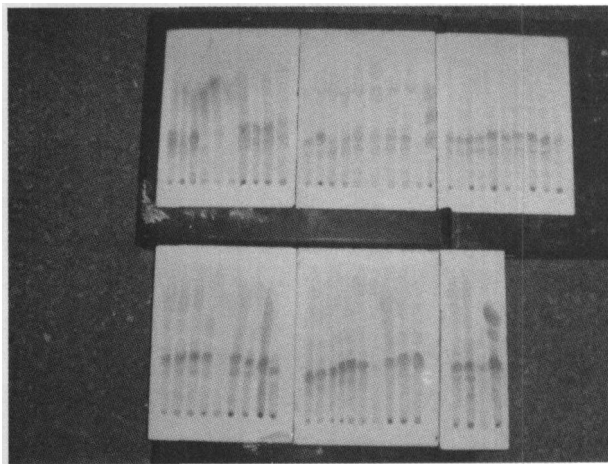


图 1 2005 年 6 条国外轮胎检测助剂的薄层色谱图

从表 1 可以看出, 防老剂以 4020 和 **RD** 组合为主, 欧洲国家所有部位均采用 4020 与 **RD** 并用体系, 亚洲国家采用 4020, **RD** 与 **BLE** 共用体系。从图 1 可见, 6 条轮胎防老剂的基本组合均为 4020 和 **RD**, 促进剂显现的斑点图为硫醇基苯并噻唑, 而促进剂由于硫化过程中分子结构已发生

变化,不能辨别出具体的种类,只能确定为噻唑类谱或其它仪器分析法鉴别出残留胺,以鉴别促进剂或其衍生物次磺酰胺类促进剂。可以通过液相色谱剂的种类。

表 1 2005 年国外轮胎促进剂、防老剂的定性分析

轮 胎	部 位	防老剂	促进剂
亚洲国家 12. 00 – 20	胎面胶	4020(强)、 RD (强)、 BLE (强)	噻唑或次磺酰胺类(强)
	胎侧胶	4020(强)、 RD (较强)、 BLE (强)	噻唑或次磺酰胺类(强)
	肩垫胶	4020(强)、 RD (较强)、 BLE (强)	噻唑或次磺酰胺类(强)
	上三角胶	RD (强)、 BLE (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
	下三角胶	RD (弱)、 BLE (弱)、 SP (强)	噻唑或次磺酰胺类(强)
	油皮胶	BLE (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
欧洲国家 12.00 – R20	胎面	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
	胎面基部	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(强)
	肩垫	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
	带束	4020(较强)、 RD (较强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
	胎侧	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
	子口护	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
	上三角	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(强)
	下三角	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)
	胎圈充填	4020(强)、 RD (强)	噻唑或次磺酰胺类(弱)

表 2 比较了国内外同型号不同产地轮胎的胎面胶中防老剂的薄层色谱分析结果。

表 2 不同轮胎胎面胶中防老剂比较

序 号	轮胎产地	轮胎型号	胎面胶
1	欧洲国家	12. 00 R20	4020, RD
2	中国	12. 00 R20	4010 NA , RD
3	亚洲国家	12. 00 20	4020、 RD 、 BLE
4	亚洲国家	12. 00 20	4020、 RD
5	中国	12. 00 20	4020、 RD
6	中国	12. 00 20	4010 NA , A
7	中国	12. 00 20	4020、 RD

从表 2 可见,不同国家或相同国家的不同地区生产的轮胎胎面胶中所用防老剂基本上是 4020 与 **RD** 并用体系,在亚洲国家和国内轮胎中检出有 **BLE**、4010**NA** 和 **A**。从色谱图中可以发现,在加有这些防老剂时,**RD** 的检出量往往就会低一些。从 2006 年国内轮胎分析结果来看,国内轮胎胎面胶中采用的防老剂主要有 4020 与 **RD** 并用体系、4010**NA** 与 **RD** 并用体系,以及 4010**NA** 与 **A** 并用体系,而 2005 年的国外轮胎分析中未检出 4010**NA** 和 **A**。从轮胎胎面胶防老剂比较中可以看出,不同国家或相同国家的不同地区生产的轮胎所采用的防老剂体系还是存在一些差别。另外,通过红外光谱还可检出在胎面胶中有防护蜡存在。

1.2 橡胶制品中未知助剂成分的定性分析

对未知成分的橡胶制品中胶型、含胶率、炭黑含量、无机填料、灰分、溶剂抽出物、防老剂、硫化剂、促进剂、软化剂等进行全组分剖析,就可以获得未知成分橡胶制品的模拟基本配方,这对企业跟踪感兴趣的国内外橡胶制品,赶超先进水平具有非常重要的意义。

薄层色谱法可分析出橡胶制品中未知助剂,包括防老剂、促进剂、活化剂、增塑剂和软化剂等。表 3 为某胶辊产品通过薄层色谱分析法检测到的橡胶助剂。

表 3 胶辊产品薄层色谱图解析结果

助剂	具体品种
防老剂	4010, BLE
促进剂	次磺酰胺类或噻唑类
增塑剂	DOP
软化剂	古马隆

由表 3 可见,薄层色谱法定性分析出该胶辊产品至少加有两种防老剂,并且有大量的增塑剂,还有软化剂、活化剂,促进剂因为硫化过程中已发生了分解,因此溶剂抽出液中分析不出具体种类,但如果有它的混炼胶便可分析出促进剂种类。上述分析结果是在同一块薄层板上显色鉴定完成的,即一次试验周期可获得多项检测结果,这也是薄层色谱法的一大特色。

1.3 实用胶料中未知助剂成分的分析

通过薄层色谱法分析出防老剂、促进剂、增塑

剂等,如果配合胶型分析、含胶率、炭黑定量、灰分、结合硫等项目分析,同样可以还原出未知胶料的原始配方组成。图2中3[#]为某进口混炼胶溶剂抽提液的薄层色谱图,解析结果为该混炼胶配方中所用的防老剂是**RD**和**D**,促进剂是**TMTD**。

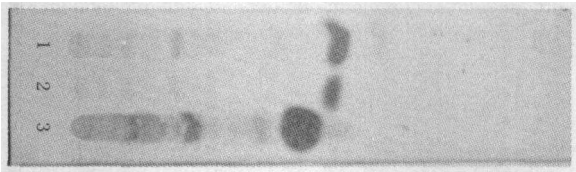


图2 某进口混炼胶抽提液的薄层色谱图
1, 2 胶料喷霜物色谱图;3 胶料溶剂抽出物色谱图

2 橡胶表面喷霜物鉴定及配方调整

橡胶表面喷霜,不但影响制品的外观质量和使用寿命,而且也影响胶料半成品的加工性能和工艺性能,同时给企业也造成一定的经济损失,对企业的声誉带来难以估量的损害,是橡胶企业亟待解决的问题。正确检测喷霜物,对及时采取相应的解决措施具有至关重要的作用。采用薄层色谱分析法能快速、准确、方便地对橡胶喷霜物中的有机配合剂进行检测,能在1h左右得出结果,根据检测结果进行配方调整,以达到改进胶料配方,防止喷霜的目的。表4为某企业橡胶制品喷霜物检测和调整配方后的析出物检测结果,检测样品为制品硫化前的混炼胶料。

表4 胶料喷霜物检测结果

检出助剂	原配方喷霜析出物	配方调整后析出物
防老剂	A D MB (严重)	MB (弱)
促进剂	TMTD (严重)	TMTD (极弱)
增塑剂	邻苯二甲酸辛酯(严重)	邻苯二甲酸辛酯(极弱)
软化剂	古马隆(严重)	古马隆(极弱)
活化剂	硬脂酸	-

通常,喷霜是因为配合剂在胶中过量才溢出的,因此根据检测出的配合剂,就能进行配方调整。在该胶料的原始配方中,喷出物种类多,且量大,经过3次调整,改变了防老剂**D**、防老剂**A**和**MB**的用量。分析结果表明防老剂**D**和防老剂**A**在调整后的配方中未检测到,而防老剂**MB**在混炼胶中虽然检出量相对较多,但在硫化后**MB**的析出量大大减少,增塑剂、软化剂在配方调整后检测到的已极少,活化剂硬脂酸未检测到。最终配方混炼胶和硫化胶放置已有6个多月,肉眼仍没

观察到白粉出现,按调整后配方生产的产品客户再未反映有喷霜现象。这说明通过对混炼胶喷霜物的检测,进行配方调整,是防止喷霜、提高产品质量的有效措施。因此本方法用于生产工艺中在线检测混炼胶表面析出物并观察其规律,可预测和防止硫化后产品的喷霜,以减少造成的经济损失。

3 橡胶原材料检测

3.1 防老剂**RD**有效含量的半定量测定

近年来,随着子午线轮胎的快速发展,采用防老剂4020/**RD**+防护蜡的防护体系成为普遍规律,防老剂**RD**以其优良的防护性能得到广泛应用。影响**RD**质量的主要因素为二聚体、三聚体、四聚体含量在产品中所占的比例及总含量,尤其是二聚体的含量。薄层色谱法能够对**RD**二聚体有效含量进行半定量测定,通过对已知**RD**有效含量的标样做出标准色谱斑点图谱,待测样品所做的斑点图与标准图谱进行比对,便可判定出**RD**中二聚体的含量,其分辨率在5%左右。图3为3种不同二聚体含量(通过液相色谱法测定)**RD**的薄层色谱图。

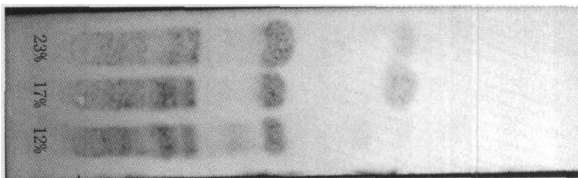


图3 **RD**二聚体有效含量检测色谱图

从图3中可以看出,随着**RD**二聚体含量的不同,所显现的斑点大小不同,并且可通过斑点形状的不同,看出生产工艺的不同。如二聚体含量为23%的试样和12%的试样,其生产工艺就不相同。

值得指出的是目前防老剂**RD**生产企业在产品出厂时,虽然均给出按国家标准检验的合格结果,但绝大多数没有给出**RD**有效含量这一项重要的分析指标。因此很难能真实反映出**RD**质量的优劣,也给应用企业造成使用困难,所以本文提出用薄层色谱半定量法测定**RD**有效含量的试验方法。由于方法操作简单易行,不用添置大型仪器,无疑对助剂生产厂家或橡胶加工使用厂家都有十分重要的推广应用意义。

3.2 原材料质量的检验

助剂厂商或经销商为了降低成本,在助剂中

加入其它低成本物质, 因此降低了助剂的有效含量, 造成实际配方中有效含量的不足, 出现欠硫、喷霜、提早老化等质量问题, 导致企业经济损失。某胶鞋生产企业, 胶鞋配方使用了 10 多年, 但近年来出现了严重的喷霜现象, 同种原材料质量的变化可能是导致喷霜的主要原因。利用薄层色谱法可以对橡胶有机配合剂进行原材料的进厂质量检验, 不同企业生产的同种助剂, 如果存在差别, 在色谱图上就能反映出来。可将达标助剂做一系列半定量色谱图, 通过半定量的方法, 筛选优劣原材料。若检测样低于标样含量, 即应加大该助剂在配方中用量, 才能达到配方要求的实际含量。图 4 为分别在两个不同厂家取样的防老剂 **SP C**, 在相同试样条件下的薄层色谱图, 通过色谱图中斑点大小和颜色深浅就可鉴别出有效含量的区别, 图中 1 号斑点比 2 号斑点明显要小得多, 且只显现了一个斑点, 并且颜色也要浅得多, 说明 1 号中的 **SP C** 有效含量比 2 号要低得多。另外, 还可通过此分析原理鉴别和筛选橡胶原材料中的假助剂, 使企业生产的所需有机配合剂得到有效的质量控制。

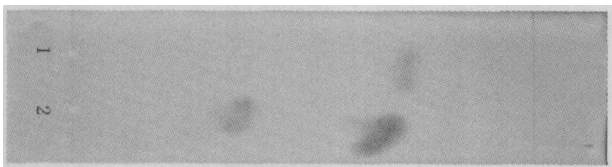


图 4 防老剂 **SP C** 薄层色谱图

1 防 **SP C** (A 厂产品); 2 防 **SP C** (B 厂产品)

4 防老剂、促进剂标准参比图

本实验室对收集到的 33 种防老剂和 33 种促进剂标样进行了薄层色谱分析, 建立了常见防老剂、促进剂标样参比图谱库。

由于防老剂、促进剂多为有机化合物, 在实验条件下有不同颜色和不同比移值的斑点显现, 未知样可与标样参比图进行对比, 即可鉴别出是何种防老剂或促进剂。薄层色谱法还可通过选择不同的抽出物溶剂、展开剂、显色剂及配合紫外荧光等技术, 对更广泛的橡胶有机助剂及无机元素等进行检测分析, 因此薄层色谱法在橡胶工业分析中的应用是一种直观、简单、快捷、经济的方法, 尤其是薄层色谱移动实验室—橡胶助剂质量检测箱的出现, 使得这项实用分析技术更易于推广普及。

双星集团多举措节能降耗

双星集团始终把节能降耗工作作为企业降低产品成本, 增强市场竞争力的有效途径之一。目前, 该集团通过在各车间、机台推行承包的企业管理新办法, 很好地促进了节能降耗工作的开展。

首先, 他们加强了对全体干部员工的节能教育, 通过企业报、板报、宣传画等多种形式向广大干部员工宣传节能降耗工作, 提高员工的节能意识, 实现“节约能源人人抓”。其次, 从抓车间的“跑、冒、滴、漏”基础管理抓起, 细微处杜绝能源的浪费。尤其从去年以来, 双星在全集团开展车间、机台“承包、买断、租赁”的管理新办法, 在各车间、机台安装能源计量器具(目前二级能源计量器具配备率已达 95% 以上), 并根据多年的能源消耗数据, 给车间、机台制订能源消耗定额, 每月进行数据统计, 对车间、职工按承包合同奖惩兑现, 超罚节奖, 使承包人和员工认识到“工作是自己干”, 千方百计地进行节约, 彻底杜绝了“长明灯”、“长流水”和“设备空车运转”的能源浪费现象。相应, 职工还提出了很多节约能源的好办法。如, 用小功率电机代替大功率电机, 解决“大马拉小车”的现象; 积极开展修旧利废活动; 每天临近生产结束, 先关闭热源, 利用余热来完成最后的生产等活动, 达到了节能降耗的目的。今年 1~6 月份, 双星各鞋厂共节约能源费用 170 多万元, 双星轮胎总公司节能 200 多万元。

为达到节能效果, 该集团加大设备管理力度, 购买先进节能的新设备, 改造落后的耗能设备, 淘汰国家禁止使用的高能耗设备, 先后投资 500 多万元, 在各鞋厂用有机热载体锅炉代替蒸汽锅炉供热, 提高煤炭的热效率, 每年可节约煤炭费用 1000 多万元。风机、水泵等能耗较大的设备均采用变频器进行节能, 节能效果在 30% 以上。为提高用电质量, 在大型用电机台和配电室采用电容补偿, 使功率因数都在 95% 以上。合理安排生产, 实行错峰用电, 大型耗电设备尽量安排在低谷电价时运转。另外, 通过使用循环水, 使水资源也得到很好的重复再利用, 对于生产中用于冷却、降温的水全部经过冷却塔进行循环使用, 大大降低了水资源的浪费。

张艾丽