

重视橡胶助剂材料检测 促进产品质量提高

朱 嘉

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

橡胶工业的发展需要优质的原材料, 而橡胶助剂作为橡胶工业必不可缺的原材料之一, 其质量直接影响着橡胶产品的质量和市场竞争力。橡胶助剂种类繁多, 近年来, 我国橡胶助剂行业产品品种、产量发展迅速, 企业数量逐年增多, 但各厂家即使产品相同, 工艺也不尽相同, 产品质量更是参差不齐。无论是助剂生产企业管理、控制、调整产品生产工艺, 以提高助剂产品质量, 还是轮胎、橡胶制品生产企业在目前原材料、能源成本日益高涨的情况下, 选择使用性价比最高的原料, 或者是在越来越多的国际贸易往来中, 橡胶助剂的检测评价都是非常重要的环节。

因此以促进橡胶助剂产品性能检测、评价技术交流与进步为目的, 全国橡胶工业信息总站及其助剂分站于 2006 年 8 月 21 ~ 25 日在北京成功举办了“首届全国橡胶助剂测试评价技术培训班”。来自全国 40 多家企业的近 50 名专业技术人员参加了学习, 涵盖了从助剂生产到贸易、轮胎、橡胶制品生产等使用单位在内的上下游的各类企业。

培训内容主要包括: 橡胶助剂标准现状及发展; 化验室建设与常用仪器; 橡胶原材料检测与硫化胶的系统剖析; 橡胶助剂有效含量的测定; 促进剂、防老剂、不溶性硫黄等的分析检测方法; 薄层色谱法、液相色谱法、裂解—气相色谱法等; 在橡胶工业分析中的应用; 用户原材料进货检验与监测; 橡胶助剂配合技术与应用性能评价方法等。

本文采集其中部分内容作简要介绍, 希望引起更多企业对助剂检测工作的关注和重视。

1 检测评价的基本准则——标准

谈及检测, 就不能不提标准。标准是评定和衡量产品质量高低的重要依据。通过标准, 统一

了产品的化学成分、物理性能、功能以及生产技术、试验方法、检验规则、操作程序等, 保证了产品质量的可靠性、互换性和可比性, 也便于管理。而且标准作为国际间的技术法律文件, 有利于促进国际贸易, 消除技术壁垒, 适应市场全球化和加快与国际市场接轨, 有利于发展市场经济, 促进技术进步, 提高产品质量。

全国橡胶委化学助剂分委会(编号 TC35/SC12)归口管理橡胶助剂标准化工作, 组织国家标准和行业标准的制定和修订工作, 并对口国际标准化组织, 承担 ISO/TC35 对口的国际标准的翻译和表态工作。

虽然助剂能赋予橡胶制品许多优良的性能, 但是由于品种多而用量少, 到目前为止仍有许多产品尚未制定国家标准或行业标准, 大量的仍是采用企业标准。标准的制修订工作任重而道远, 还需要广大企业的重视和积极参与。本文中仅选择几种常用的助剂品种, 列出其对应的国家标准或行业标准(见下表)。

2 重要技术指标——纯度及有效含量的测定

纯度及有效含量的测定方法是本次培训的一个重点内容, 也是最受学员们欢迎的课程。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, 有效含量及纯度的检测将成为助剂质量评价的重要技术指标和必然趋势。检测有效含量, 可筛选出高有效含量的产品, 来确定和改进工艺水平, 同时也可以作为生产质量控制的手段, 以保证质量的稳定性。

在纯度及有效含量检测方面, 国际标准化组织以及先进国家的标准已经积极推出相应的方法, 如对苯二胺类防老剂主要采用高效液相色谱

表 部分橡胶助剂标准

序号	标准号	标准名称
国家标准		
1	GB/ T8826-2003	防老剂 RD
2	GB/ T8827-1988	防老剂甲
3	GB/ T8828-2003	防老剂 4010NA
4	GB/ T8829-1988	硫化促进剂 NOBS(N-氧二乙撑-2-苯并噻唑次磺酰胺)
5	GB/ T11407-2003	硫化促进剂 M
6	GB/ T11408-2003	硫化促进剂 DM
7	GB/ T18952-2003	橡胶配合剂 硫磺 试验方法
8	GB/ T18951-2003	橡胶配合剂 氧化锌 试验方法
9	报批中	橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂 试验方法
10	等计划文	橡胶配合剂 次磺酰胺类 促进剂 试验方法
行业标准		
1	HG/ T 2096-1991	硫化促进剂 CBS
2	HG/ T 2334-1992	硫化促进剂 TMTD(修订中)
3	HG/ T 2744-1996	硫化促进剂 NS
4	HG/ T 2862-1997	防老剂 BLE
5	HG/ T 3644-1999	防老剂 4020
6	HG/ T 2525-93	橡胶用不溶性硫磺
7	HG/ T 2191-91	橡胶用粘合剂 A
8	HG/ T 2189-91	橡胶用粘合剂 RE
9	HG/ T 2188-91	橡胶用粘合剂 RS

法和气相色谱法测定，次磺酰胺类等促进剂主要采用液相色谱法测定。但是，我国该方面的工作落后于国外水平，国内橡胶行业对助剂有效含量技术指标的重视程度也还远远不够。在国家标准中仅有防老剂 4010NA 和防老剂 2-萘酚列出了纯度这项技术指标，利用气相色谱法和液相色谱法进行测定。在我国新制定的并已经上报待批的《橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂 试验方法》和《橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂 试验方法》中最重要的内容是将纯度分析列入标准，这说明业内人士已经开始意识到纯度检测的重要性。

以防老剂 RD 为例，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。若防老剂 RD 中二聚体含量低，胺类杂质含量高，则产品在使用过程中易喷霜，防护性能差。选择 4 个不同助剂厂家的 RD 产品进行实验，其中有二聚体含量较高的产品，有掺杂其他物质的不纯 RD 产品，也有根本不含防老剂 RD 的假冒产品，采用防老剂 RD 国家标准 GB/ T8826-2003 试验方法进行检测，同时定量其二聚体有效含量。检测数据表明，不同的 RD 产品按照国家标准检测均可成为优等品。这也说明现用国标技术指标与 RD 有效

含量无相关性，目前的国家标准还不够完善，需要建立新的检测指标，即纯度或有效含量来判断产品质量的优劣，建议更多的企业都来关注橡胶助剂有效含量的检测。

培训中以防老剂 RD、4020、促进剂 TBSI 等具体产品品种为例，从实验原理、仪器组成、实验条件、标准样品的制备、标准参比色谱图的制作、谱图结果与分析等方面进行详细阐述，讲解如何运用薄层色谱法、气相色谱法和高效液相色谱法测定防老剂有效含量和促进剂的纯度、以及对未知样品进行定性分析和定量检测。列举了大量的谱图和实测数据。并举例说明了检测结果在生产工艺调整、质量控制中的实际运用效果。

3 了解国内外检测方法的差异——不溶性硫黄的检测

在原材料检测工作中，除了应该弄清楚目前现有标准中哪些技术指标对控制产品质量是关键的，现行标准中在控制各种配合剂质量方面存在哪些不足之外，了解国内外同类产品检测方法的差异也非常重要。本文中仅以不溶性硫黄的检测方法为例。

在橡胶中采用不溶性硫黄的主要目的是抑制混炼胶在硫化之前可能出现的喷霜问题，因此对橡胶用不溶性硫黄质量考察的关键指标是对不溶性硫黄含量以及不溶性硫黄的高温稳定性的测定。不溶性硫黄的其他指标还有元素硫含量，油含量，筛余物等。

富莱克斯公司着重介绍了该公司对不溶性硫黄的总硫黄含量和高温稳定性的测定方法。

总硫黄含量(或元素硫含量)反映了产品中硫元素的含量，对于使用者计算硫化剂的添加量至关重要。国内常见的检测方法是溶剂法，但是填充油和其它生产过程中的添加剂都会影响测量结果的准确性。富莱克斯公司采用新的总硫黄含量测定方法——核磁共振检测法。该方法的优点是可以准确测定不溶性硫黄产品中的油和添加剂含量，并计算出总硫黄含量。但该方法由于设备昂贵，制样要求高等原因，主要适用于不溶性硫黄生产厂家。

不溶性硫黄的高温稳定性是其能否在子午线轮胎中应用的最主要的性能指标。国内很多厂家

仍然在使用直接热空气加热的烘箱法进行测定。烘箱法虽然简单易行,但缺点是测量结果准确性差、重复性差。使用烘箱法,由于样品受热的不均匀性,或者温度始终没有到达设定值,或者可能在瞬间超过设定值。这样在测定比较高的温度下的稳定性时,经常会出现反常的结果——温度越高,相对稳定性反而越好。

富莱克斯公司介绍了 105℃高温稳定性检测方法。该方法不算很复杂,而且测量的精确度高,重复性好。但该方法的适用温度范围在 105~110℃比较好,更高的温度会导致测量精度和数据重现性的下降,使得不同样品间的可比性下降。

4 便捷的检测手段——橡胶助剂质量检测箱的应用

目前,市场上的助剂产品质量参差不齐,甚至有不少是假冒伪劣产品,既扰乱了市场秩序,也给用户带来了不小的损失。针对我国橡胶行业中小型企业多,检测手段不够完善,不具备采用气相色谱、液相色谱这类大型仪器条件的实际情况,北京橡胶工业研究设计院物化检测实验室研发出了便于生产企业不受场地限制,可灵活使用的橡胶助剂质量检测箱。它利用了薄层色谱法具有很高的灵敏度及分辨率、分离快速且可以同时分离多个样品,并获得多项分析结果,以及设备简单、操作方便等特点。对不同企业生产的同品种助剂,产品质量上存在的差异,可在薄层色谱图上反映出来,由此可鉴别橡胶助剂有效含量的高低,判别产

品质量的好坏。薄层色谱法检测直观、简单、快捷又十分经济,是帮助企业检验橡胶助剂质量,杜绝伪劣产品的有力手段。

培训中展示了橡胶助剂质量检测箱在轮胎胶料中未知助剂剖析、橡胶制品以及胶料的剖析、防老剂 RD 有效含量半定量测定、橡胶原材料质量检验、橡胶表面喷霜物检测及配方调整等方面的实践效果,激发了学员的浓厚兴趣。

5 结语

橡胶助剂虽然在橡胶产品中用量小而且品种多,但是它具有不可替代的作用。不论是生产企业还是使用单位都应重视助剂材料检测工作,促进产品质量的提高。而作为检验分析工作者,不能局限于现有的标准中,还应了解哪些是关键性指标,现行标准中对助剂产品质量控制有何不足之处,如何采取适当方法进行弥补。积极研究国内外检测方法的差异,取长补短,争取早日建立与国际接轨的产品检测和监督管理体系。随着新型材料的不断出现,许多老的测定方法已经适应不了新品种发展的现状,也需要根据新材料的特点找出更有效地表征和监控其质量的测试方法和控制手段。总之,在橡胶助剂材料检测工作中还有很多问题有待继续研究探讨和解决,这些都需要橡胶行业的广大质量管理人员加强交流、共同努力。

(致谢:文中部分内容摘自首届全国橡胶助剂测试评价技术培训班讲义,在此对讲义作者表示感谢!)

(上接第 22 页)

3 结语

轮胎是由多材料、多部件组合而成的结构形状复杂的工业产品,须经多工序制造而成,这就要求各部门各工序之间相互配合、相互协作,要求各工序员工必须精细制作、精心操作,组装每一部件均做到精和准,才能制造出优异的产品质量。同时,也要求对预备和成型工序应有较高的过程控制能力和检测手段。通过对成型工艺过程,即:成型鼓在打压、贴合、旋转过程中,

其尾端定中顶推器不允许脱开工艺进行了调整;对轮胎定型硫化机的机械手装胎定中系统的刚性(稳定性)装置进行了改造;对机械手装胎时的定中装置进行了改造,并定期调整其中度等工作,经过生产运行一段时间后,使我公司全钢丝子午线轮胎的动、静平衡的合格率很快得到了提升,同时轮胎其它方面的品质也相应得到了提高,取得了较好的效果。

参考文献:略