

标准与检测

橡胶助剂标准与分析测试技术现状和进展

杜建国

(中国石化南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210035)

摘要: 本文介绍了我国橡胶助剂标准与分析测试技术现状和进展。我国橡胶助剂标准与国外比较仍存在较大差距, 还需要全行业的共同努力, 早日建立国际先进水平的橡胶助剂产品质量管理体系。

关键词: 橡胶助剂标准; 分析测试技术; 色谱技术

橡胶助剂是橡胶工业重要的辅助原料, 主要包括促进剂、防老剂以及用量小但品种繁多的加工助剂。在橡胶工业中, 虽然助剂用量相对很小, 但对制品加工和应用性能的改善起着举足轻重的作用。性能优异的橡胶助剂不仅能改善橡胶的加工性能, 提高橡胶制品质量档次, 降低能耗和生产成本, 而且能够延缓老化降解, 延长使用寿命。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制品的质量和市场竞争能力。标准是评定和衡量产品质量高低的一个重要依据。通过标准, 统一产品的化学成分和物理性能等技术指标及试验方法, 保证产品质量的可靠性和可比性, 便于统一管理。标准作为国际技术法律文件, 有利于促进国际贸易, 适应市场全球化; 同时标准作为市场经济体制的技术支撑, 维护了市场的经济秩序, 为营造公平竞争的市场环境起着很大的作用。先进的标准还有利于促进企业生产发展, 提高企业的产品质量, 增加其国际市场竞争能力, 提高社会经济效益。

1 橡胶助剂标准现状

我国的橡胶助剂标准化工作由全国橡标委化学助剂分委会(TC35/SC12)负责管理, 该分委会组织制定和修订国家标准和行业标准, 并承担ISO/TC35对口的国际标准的翻译和表态工作。目前, 该分委会负责的标准中国国家标准共13项,

其中硫化促进剂、防老剂试验方法5项, 产品标准防老剂4项, 硫化促进剂4项。行业标准共7项, 其中产品标准防老剂1项, 硫化促进剂5项, 试验方法1项。防焦剂CTP的国家标准目前正在报批中。今年有3项橡胶助剂标准正在制修订中, 防老剂RD国家标准和硫化促进剂DPG行业标准正在重新修订, 硫化促进剂DCBS行业标准正在制定(见表1)。

表1 在用硫化促进剂与橡胶防老剂标准

标准号	标准名称
GB/T 8829—2006	硫化促进剂 NOBS(MBS)
GB/T 11407—2003	硫化促进剂 M(MBT)
GB/T 11408—2003	硫化促进剂 DM(MBTS)
GB/T 21840—2008	硫化促进剂 TBBS(NS)
HG/T 2096—2006	硫化促进剂 CBS
HG/T 2334—2007	硫化促进剂 TM TD
HG/T 2342—1992	硫化促进剂 DPG(正在修订)
HG/T 2343—1992	硫化促进剂 ETU
HG/T 2344—1992	硫化促进剂 TETD
GB/T 8826—2003	防老剂 RD(正在修订为防老剂 TMQ)
GB/T 8827—2006	防老剂 PAN(防老剂甲)
GB/T 8828—2003	防老剂 4010NA (IPPD)
GB/T 21841—2008	防老剂 6PPD (4020)
HG/T 2862—1997	防老剂 BLE
GB/T 4499—1997	硫化橡胶中防老化剂的测定 薄层色谱法
GB/T 6029—1996	硫化橡胶中促进剂的检定 薄层色谱法
GB/T 11409—2008	橡胶防老剂、硫化促进剂 试验方法
GB/T 20646—2006	橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂试验方法
GB/T 21184—2007	橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂 试验方法
GB/T 21871—2008	橡胶配合剂 缩略语
SH/T 1752—2006	合成生胶中防老剂含量的测定 高效液相色谱法

现有的产品标准和试验方法标准可作为企业组织生产、开展贸易的技术依据。这些标准在服务于市场的同时起到了规范市场的作用,有力地提高了市场管理及监督能力,维护了市场秩序,营造了公平竞争的市场环境,促进了贸易的开展,为我国橡胶助剂以及相关领域的高速健康发展奠定了基础。但是由于橡胶助剂品种多而用量小,到目前为止仍有许多产品尚未制定国家标准或行业标准,多数产品仍采用企业标准,因此,在评价产品质量方面缺乏统一性和权威性,不利于这些产品的健康发展。

2 橡胶助剂标准进展

目前橡胶助剂(促进剂和防老剂)的生产已经逐步向精细化工方向发展,对产品质量的要求也越来越高,许多用户认为产品中微量的杂质也可能对其生产过程及产品质量产生很大的影响,一些产品的含量要求都达到99%以上,还要求对其中的某些有害成分的含量控制在百万分之几百、几十甚至几的水平,达到精细化工产品的标准。以前仅用控制产品熔点、凝固点、加热减量 and 灰分含量等指标控制产品质量的方法已经不能满足现代工业生产的需要。从最近几年标准的制修订情况中,我们看到控制产品的技术项目已不再只是一些简单的物化性质,而是增加了控制组分含量以及一些对下游产品安全环保有影响的项目,使制定的标准日趋完善。

根据WTO/TBT规定,美国、德国、英国、日本等工业国家都承诺在国际贸易中采用国际标准作为市场准入的技术依据。我国采用国际标准是为了发展社会主义市场经济,减少技术性贸易壁垒和适应国际贸易的需要,也是为了提高我国产品质量和技术水平。橡胶助剂标准的制修订过程中也加大了采标的力度,技术指标达到甚至超过国际标准或国外先进标准,试验方法修改采用国际标准或国外先进标准。标准水平力争达到国际先进水平,促进了行业技术进步,提高了橡胶助剂产品在国际市场的竞争力,推动了产品出口并取得良好的经济效益。

3 橡胶助剂分析测试技术现状与进展

近年来,随着气相色谱和液相色谱技术和仪

器的普及与发展,以及计算机技术、自动化技术的普及应用,色谱技术在橡胶助剂生产方面的应用也越来越广泛,作用越来越明显,主要用以指导和控制生产,剖析产品质量,检测最终成品,在提高产品质量、增强产品市场竞争力、满足用户要求等方面发挥了重要的作用。尤其目前橡胶助剂分析测试已不再满足于一些简单的物化指标的测定,纯度或有效含量的测定渐成气候,而纯度或有效含量的测定主要依靠色谱分析。

美国ASTM标准中,提出用气相色谱法分析对苯二胺类抗氧化剂纯度的检验方法,适用产品包括对苯二胺防老剂6PPD, IPPD, DTPD和7PPD。该试验可以使用填充色谱或毛细管色谱进行,填充色谱柱为 $\Phi 4\text{ mm} \times 1.828\text{ m}$,甲基硅酮(含量10%)为80~100目酸洗硅烷化载体,毛细管色谱柱为 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 甲基硅酮或 $15\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 苯基硅酮(含量5%),均采用程序升温技术,归一化法定量。次磺酰胺类促进剂、苯并噻唑类促进剂以及Glanidine类促进剂纯度的测定方法使用的是高效液相色谱。

日本JIS标准中规定对苯二胺类防老剂,即防老剂4020和4010NA等用气相色谱法和高效液相色谱法测定纯度;次磺酰胺类促进剂CBS, DCBS, DIBS及TBBS用液相色谱法测定纯度。

ISO标准中对苯二胺类防老剂测定方法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;次磺酰胺噻唑类促进剂MBTS, CBS, TBBS, DIBS, DCBS和MBS的测定方法采用液相色谱法。

CIBA-Geigy公司用毛细管气相色谱法分析防老剂A,测试条件为:Silicon CBP-Sil 8 CB, $10\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 5.0\text{ }\mu\text{m}$,柱头进样,面积归一法定量(归至100%,减去已知测定量)。

日本精工(Seiko chemical)公司以填充柱气相色谱分析RT培司,测试条件为: $\Phi 3\text{ mm} \times 2\text{ m}$ 的玻璃柱,3%PS-410/Uniport HP 80~100目,柱温 $110\text{ }^\circ\text{C} \sim 260\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为每分钟 $10\text{ }^\circ\text{C}$,面积归一法定量。

我国台湾省的优品化学(Premier chemical)公司采用衍生化法测定促进剂M的方法是:首先

在 3 mL 微型反应器中加入 0.5 mL 的 M 钠盐溶液(含量约 25%), 1 mL 碘甲烷, 0.2 mL 氢氧化钠溶液(含量 10%), 振荡 1 h 后立即进样。采用填充柱气相色谱(10% SP-2100 / Chromosorb WHP 100~200 目), 用程序升温进行分析, 面积归一化定量。

固特异公司采用液-质联用技术对防老剂 RD 中的成分进行定性分析, 并对其中的有效成分二、三、四聚体进行了定量测定, 方法为面积归一化法, 对异丙基二苯胺、游离胺、单体采用内标法定量。

米其林公司用高效液相色谱法控制和检验防老剂 RD 的产品质量, 并分析其中的有害物质伯胺的含量。南化公司使用类似的高效液相色谱法分析防老剂 RD, 并应用于中控指导生产, 为减少防老剂 RD 中的有害杂质提供数据指导。综合防老剂 RD 的使用经验和大量研究, 人们认识到, 防老剂 RD 中起防老化作用的主要是二、三、四聚体, 橡胶行业对这些有效成分十分重视, 特别是一些外资、合资企业, 纷纷要求助剂生产厂家提高这些有效组分的含量。有效成分的测定有利于防老剂 RD 生产技术的不断改进和提高, 使产品的质量得到提升, 增强其在国际市场的竞争力。

日本住友(Sumitomo)公司开发生产了新型防老剂 FR, 与防老剂 RD 相比, 防老剂 FR 的优点很多: (1) 喷霜性能改善, 因为防老剂 FR 的溶解度大于防老剂 RD; (2) 不影响不溶性硫磺抗硫化返原性, 因为防老剂 FR 中伯胺较少, 碱性较弱; (3) 使胶料耐热、耐屈挠性能改善, 因为防老剂 FR 中二聚体含量比防老剂 RD 高 1 倍。住友公司防老剂 FR 和防老剂 RD 的成品分析采用填充柱气相色谱法, 分离出其中的二、三、四聚体, 其程序升温的最终温度为 350 °C, 用面积归一化定量。

固特异公司用高效液相色谱法分析促进剂 CBS 和 TBBS, 以防老剂 D 或促进剂 M 为内标, 用 UV 280 nm 波进行检测。

固特异公司用高效液相色谱法分析促进剂 DM, 用乙腈(含量 100%)等梯度洗脱, 检测波长 280 nm, 每分钟流量 1 mL, 以二氯甲烷溶解样品并以超声波助溶, 以外标法定量。

固特异公司用高效液相色谱法分析促进剂

M, 用乙腈/水(体积比 70:30)的流动相等梯度洗脱, 检测波长 325 nm, 每分钟流量 1 mL, 以乙腈加 1% 乙酸溶解样品, 以外标法定量。

我国 GB/T 8828—2003《防老剂 4010NA》、GB/T 21841—2008《防老剂 6PPD》中防老剂 4010NA 和 6PPD 纯度的检测均采用毛细管气相色谱法, GB/T 21184—2007《橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂 试验方法》中次磺酰胺促进剂纯度的检测也有液相色谱法。GB/T 20646—2006《橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂试验方法》中规定防老剂 PPD、防老剂 3100、防老剂 4020、防老剂 4010NA、防老剂 44PD 采用气相色谱法和液相色谱法测定其纯度。

4 结语

橡胶助剂标准越来越受到行业和生产企业的重视, 参与标准起草的单位也越来越多, 工作也越来越细致完善, 但是, 由于我们的起点比较低, 采用国际先进标准的比例还不高, 对产品的约束力还不够, 还需要同行业的共同努力, 早日建立国际先进水平的产品质量管理体系。

在国外, 色谱技术在橡胶助剂中的应用已经相当普遍, 我国近几年才开始使用, 普及程度远远不够。目前随着橡胶助剂标准日益的完善, 纯度或有效含量的测定成为一项评价产品质量的重要指标, 色谱分析方法成为主要检测手段, 相信不久的将来色谱分析方法将成为橡胶助剂分析测试的主要方法。同时, 加大分析检验人员的技术培训力度, 加强质量管理人员的技术交流, 积极研究国内外检测方法的差异, 取长补短, 我们的检测技术定能短期内与国际同步。

印度 JK 公司组建新工程机械轮胎厂

印度著名轮胎制造商 JK 公司计划投资 27 亿卢比在印度南部卡纳塔克邦迈索尔组建一家工程机械轮胎生产厂。到 2010 年 3 月, 该公司将投入 12 亿卢比建设工厂, 另外的 15 亿卢比将用于 2011 年 3 月份后产能的扩大建设。该工厂的工程机械轮胎产品将出口到北美和拉丁美洲市场。

罗永浩