

裂解气相色谱法 在橡胶助剂质量控制中的应用

吕佳萍,周乃东

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:在长期对橡胶助剂的分析和研究工作中发现,现行国家标准中的检测方法已经不能完全鉴定助剂的内在质量,特别是常规方法有时难辨助剂真伪。建议采用裂解气相色谱法定性检测助剂。介绍裂解气相色谱法在助剂检测及质量控制方面的应用实例,同时将其与其它助剂定性检测方法进行比较。

关键词:裂解气相色谱法;橡胶助剂;定性检测;液相色谱法;红外光谱法;薄层色谱法

橡胶助剂如防老剂、促进剂、软化剂等是橡胶行业不可缺少的原材料,并且对橡胶产品的物理和化学性能起着重要的影响。助剂属于精细化工产品,利润较大,因此部分不良生产商和不法经销商为了利益而销售掺假甚至全假的助剂产品,而用传统的国家标准试验方法常无法鉴别,造成国内助剂市场混乱,应用企业遭受较大的经济损失,产品质量下降甚至可能导致重大的安全事故。因此,助剂原材料的检测越来越受到重视。

现在定性检测助剂的方法主要有常规化学分析法、气相色谱法、红外光谱法、液相色谱法和薄层色谱法等,而本实验中我们使用的是裂解气相色谱法,它具有灵敏度高、分析快速、样品不需要预处理、直接进样分析等诸多优点,为企业快速检验助剂提供了有效的手段。

1 实验

1.1 仪器装置

GC-9A型气相色谱仪,日本岛津公司产品;氢火焰离子化(FID)检测器;JHP-22居里点裂解器,日本分析工业株式会社产品;BP1 30 m×0.22 mm色谱柱。

1.2 试样

(1)防老剂:防老剂 4010NA、防老剂 RD、防老剂 SP、防老剂 BLE;(2)促进剂:促进剂 M、促进剂 CZ、促进剂 TE;(3)石油系增塑剂:石蜡;(4)煤焦油系增塑剂:固体古马隆、液体古马隆;(5)松油系增塑剂:松香;(6)脂肪油系增塑剂:硬脂酸。

1.3 分析条件

初始柱温为 80 °C(3 min),以 8 °C·min⁻¹升温到 250 °C保持 20 min。裂解片温度为 590 °C。载气为氮气。

1.4 裂解气相色谱法的解析

助剂裂解气相色谱法一般有 2 种解析方法。

(1)裂解指纹图法

不同的助剂样品在一定的实验条件下,得到的具有各自特征的裂解色谱图犹如人的指纹一样,称作裂解指纹图。把未知样品的谱图与在相同条件下已知谱图进行比较加以鉴别。该方法为定性检测法,一定要注意保证每个步骤严格按照固定的实验条件进行,以保证试验的重复性。裂解指纹图法适用于鉴定谱图较为简单的助剂。

(2)保留时间法

在相同试验条件下,可用各种助剂裂解产物的特征谱峰保留值(保留时间)作为定性依据鉴别未

知样品。此方法适用于鉴定谱图较为复杂的助剂。

2 结果与讨论

2.1 常规助剂国家标准试验方法的不足

我国现行的助剂等有机原材料的质量检测方法是根据外观、软化点(熔点)、加热减量、灰分含量等几项指标来评价产品的质量,但其前提为检测样品必须是真品。而在实际检验工作中发现,由于国家标准规定技术指标范围较宽,很多有机物质即使与助剂完全不同,也可以达到国家标准规定的技术指标。表1列出防老剂RD和市场销售的某全假品防老剂RD(其实是一种石油树脂)的检测结果。结果表明,假防老剂RD的各项检

测指标都达到了国家标准要求,甚至有些指标比真品防老剂RD还好,说明国家标准方法已经不能完全鉴别原材料的质量以及真伪。另外,常规的化学分析方法往往耗时较长,工作量大,很难满足工厂橡胶原材料快速检验的要求。

裂解气相色谱法是微量的助剂样品在惰性气体(如氮气)中通过裂解器被快速热裂解,生成具有原物质表征的裂解产物(小分子碎片混合物),并随载气导入气相色谱仪在毛细管色谱柱中进行分离,由检测器对分离后的组分进行测定,输出信号经放大,由记录仪和微处理机(色谱工作站)进行裂解色谱的绘制和数据处理。裂解气相色谱法不仅可以准确地识别助剂真伪(见图1~2),而且

表1 防老剂RD与全假品防老剂的检测结果

项 目	防老剂 RD	全假品防老剂 RD	国标技术指标(优等品)
外观	琥珀色片状	浅棕色片状	琥珀色或浅棕色片状或颗粒
软化点/℃	94.0	89.5	80~100
加热减量/%	0.040	0.0037	≤0.30
灰分含量/%	0.042	0.0041	≤0.30

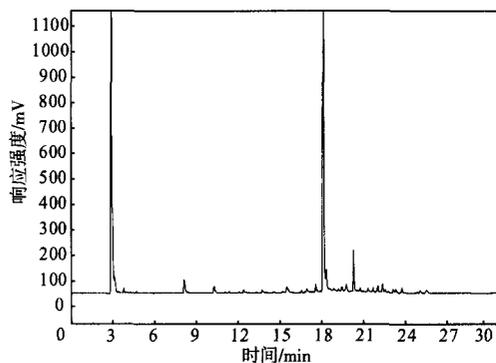


图1 真品防老剂RD的裂解气相色谱

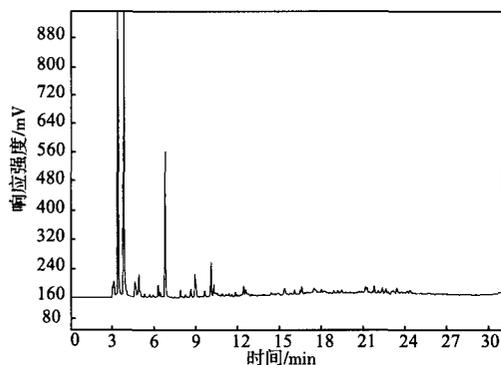


图2 全假品防老剂RD的裂解气相色谱

检测时间一般不超过30 min,可以很好地满足工厂快速检验的需求。

2.2 裂解气相色谱法在原材料定性检测中的应用

2.2.1 防老剂

防老剂能够提高橡胶制品的耐老化性能和延长使用寿命。若胶料中没有防老剂,某些含有不饱和基团的橡胶与氧、臭氧等活泼物质反应,使橡胶链产生断裂、交联,会导致橡胶制品在使用过程中出现表面龟裂、泛白、物理性能下降等问题。而防老剂造假、掺假是橡胶制品检测中发现较多的情况。例如2008年某轮胎企业生产的轮胎尚未出库已出现龟裂现象,怀疑是原材料防老剂有问题,经检测,发现企业购买的是假的防老剂4010NA(真品和假品的混合物),真、假防老剂4010NA的裂解气相色谱见图3和4。另外,在检测工作中也发现某些助剂生产商为降低成本在助剂中掺入其他物质,这些掺假助剂的裂解气相色谱见图5和6。

从图1~6也可以看出,裂解气相色谱法确实是鉴别助剂真伪的一种快速有效的方法,适用于

各类防老剂。图7和8是二苯胺类防老剂BLE和酚类防老剂SP的裂解气相色谱。

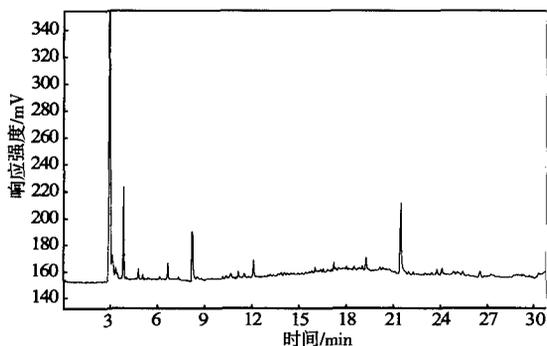


图3 真品防老剂4010NA的裂解气相色谱

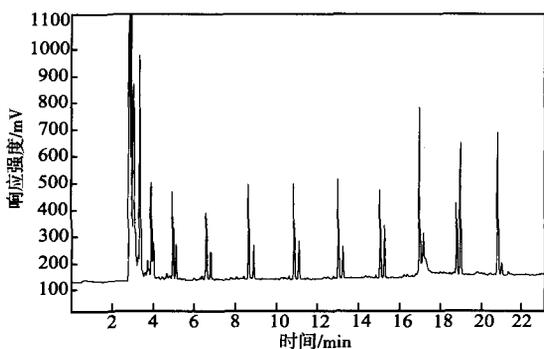


图4 假品防老剂4010NA的裂解气相色谱

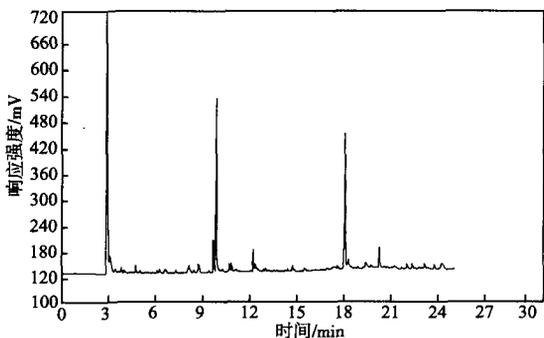


图5 掺假防老剂RD的裂解气相色谱

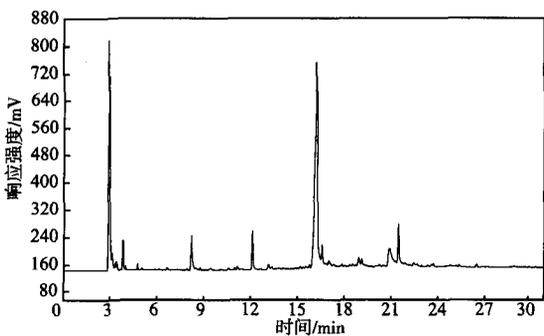


图6 掺假防老剂4010NA的裂解气相色谱

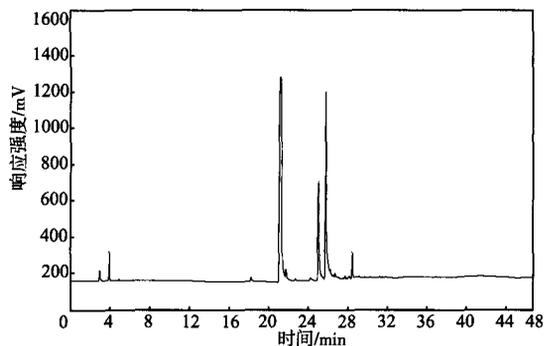


图7 防老剂BLE的裂解气相色谱

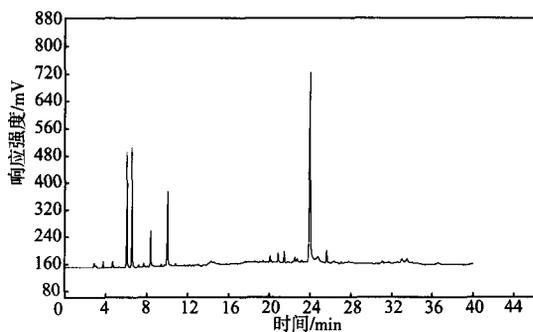


图8 防老剂SP的裂解气相色谱

2.2.2 促进剂

促进剂能够促进橡胶与硫化剂(交联剂)之间的反应,降低硫化温度,缩短硫化时间,减小硫化剂用量,对硫化胶的物理性能和化学性能具有重要作用。图9为真品促进剂CZ的谱图。目前发现的促进剂造假情况较少,但也不是没有,图10是问题促进剂CZ样品的裂解气相色谱。可以看出,虽然2个谱线上都有苯并噻唑的峰,但图10谱线上缺少环己胺的峰,并且杂质峰也明显高于图9谱线上的杂质峰,因而可判定图10所对应的促进剂CZ是问题产品。

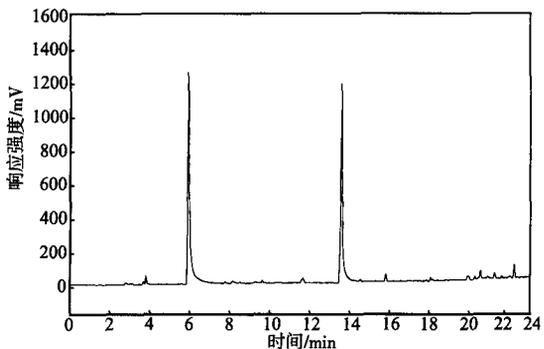


图9 真品促进剂CZ的裂解气相色谱

图 11 和 12 是促进剂 TE 和促进剂 M 的裂解气相色谱。

2.2.3 增塑剂

加入增塑剂能降低高聚物的黏度、玻璃化温度或弹性模量。增塑剂按其作用机理可分为物理增塑剂和化学增塑剂两大类。物理增塑剂习惯上称作软化剂,按照原料来源可分为 5 类:(1)石油系增塑剂;(2)煤焦油系增塑剂;(3)松油系增塑剂;(4)脂肪油系增塑剂;(5)合成增塑剂。图 13~17 为不同种类物理增塑剂的裂解气相色谱。

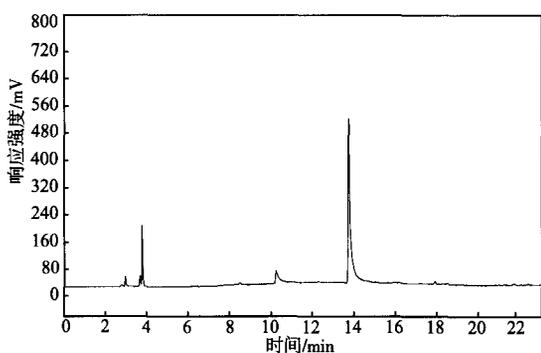


图 10 问题促进剂 CZ 的裂解气相色谱

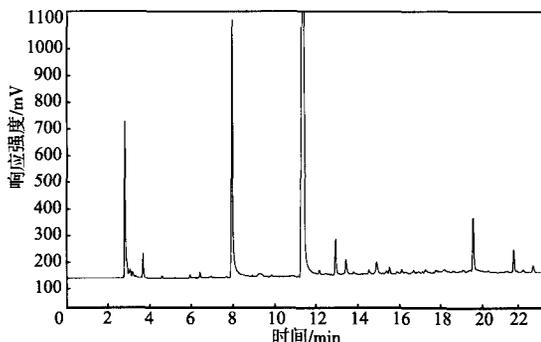


图 11 促进剂 TE 的裂解气相色谱

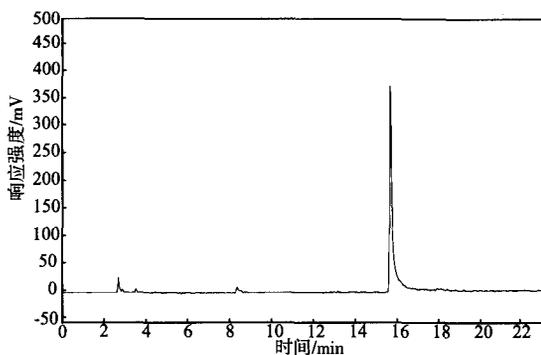


图 12 促进剂 M 的裂解气相色谱

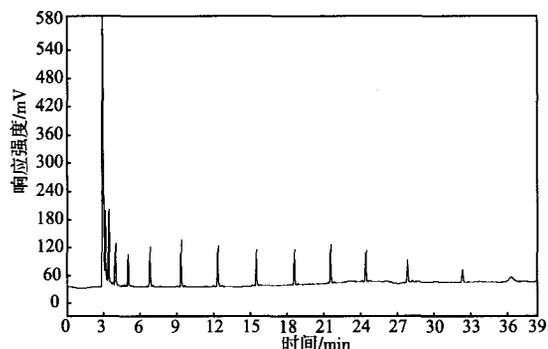


图 13 石油系增塑剂石蜡的裂解气相色谱

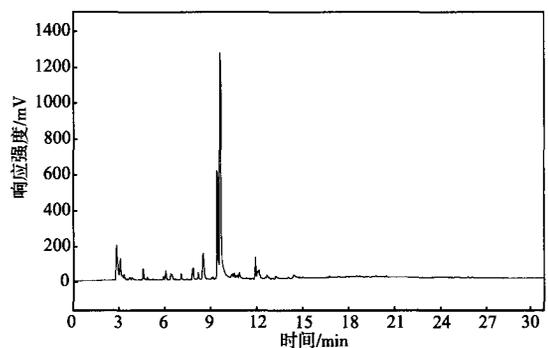


图 14 煤焦油系增塑剂固体古马隆的裂解气相色谱

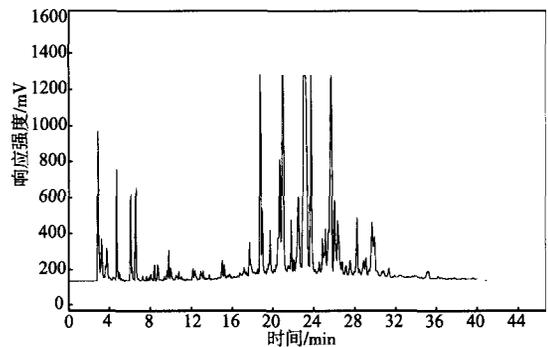


图 15 煤焦油系增塑剂液体古马隆的裂解气相色谱

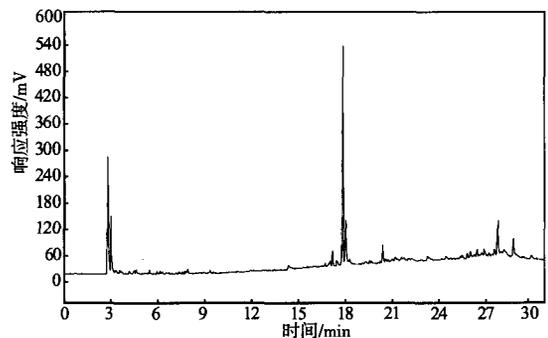


图 16 松油系增塑剂松香的裂解气相色谱

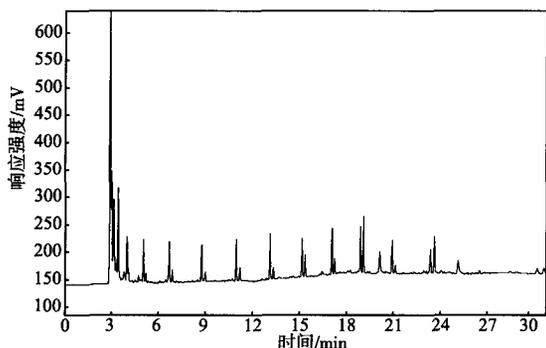


图 17 脂肪油系增塑剂硬脂酸的裂解气相色谱

2.2.4 其它助剂

带有 FID 检测器的裂解气相色谱仪是一种对碳氢有机化合物十分敏感的检测仪器,应用广泛,因此,可通过摸索适当的裂解条件,从而实现有机交联剂、防焦剂、黏合剂等橡胶助剂进行有效的定性分析检测。

2.3 裂解气相色谱法与其他检测技术在助剂定性检测方面的比较

2.3.1 裂解气相色谱法与红外光谱法

红外光谱法作为一种绝对分析法,其优点是特征性好,甚至可以用来分析同分异构体、立体异构体等,因而主要用于定性鉴别。同时,红外光谱仪有数据量很大的通用谱图库,通过计算机能十分方便地按相似度提供数据参照,可以给予分析者很多帮助。但是这些标准谱图都仅是单一组分的纯物质谱图,而很多实际检测样品(如防老剂 BLE、掺假防老剂 RD 等)往往是多组分和结构复杂的助剂,必须通过繁杂地分离、纯化后其数据才能与标准样或谱图库数据比较,得到可靠的结果,而有时这种分离是难以实现的。裂解气相色谱法是通过高分辨气相色谱将样品的各个组分进行有效地分离,可直接从样品的裂解谱上获得各个组分(包括少量杂质)的信息。裂解气相色谱法的这一特点在实际应用中显得十分重要和有效。

另一方面,红外光谱法的局限性是灵敏度较低,在痕量分析方面有困难,若样品中含有少量杂质或掺假情况,从红外光谱上很难发现,而高分辨率、高分离、高灵敏度正是裂解气相色谱法具有的优点。

2.3.2 裂解气相色谱法与液相色谱法

液相色谱法主要用于定量检测助剂的纯度及有效含量。液相色谱法最突出的优点是在室温下进行检测,不会破坏样品的原分子,因此对于易分解的助剂如促进剂等是非常有效的检测方法。但现在有些掺假助剂中的掺假物质不溶于丙酮、醇类等常用溶剂,这些含有沉淀物的试样溶液在用液相色谱分析过程中需要过滤,在定性或定量检测中就会出现漏检或测定结果不准确的问题。另外,随着助剂工业的不断发展以及环保意识的不断加强,国内外很多助剂生产厂将助剂包埋在高聚物中,这些经过包覆的助剂有的难以溶解于溶剂中,无法用液相色谱法直接进行分析。而裂解气相色谱法样品无须预处理,可直接进样,因此可避免预处理带来的麻烦及误差。

另一方面,液相色谱法需要色谱纯级的有机溶剂(如甲醇、四氢呋喃)作为流动相,检测成本高。而裂解气相色谱法使用的载气(即流动相)为高纯氮气,且消耗量小,因而检测成本很低。裂解气相色谱法可作为液相色谱法或气相色谱法定量检测前的定性筛查工作方法,提高定量检测结果的准确性。

2.3.3 裂解气相色谱法与薄层色谱法

薄层色谱法用于橡胶助剂原材料定性检测,确实是一种简单、快捷、成本低且非常实用的检测手段,并且也可以用于微量分析。但薄层色谱理论塔板数低,分离效果差,因而分辨率较低。薄层色谱法定性检测的准确性受溶剂、展开剂及显色剂制约,若助剂的杂质或掺假物质不溶解、展开剂未展开(谱线叠加)或不显色,则会发生漏检的情况,造成定性结果有误。因此,薄层色谱法的检测需要选择适合的溶剂、展开剂和显色剂,这种系统的工作需耗费大量时间,工作量繁重;另外,展开剂、显色剂均为有机溶剂,且为敞开式操作,对实验人员身体健康危害极大。而裂解气相色谱法所需样品量极小(0.3 mg 以下),检测过程全密闭,且无溶剂,对实验人员的健康危害不大,这也是裂解气相色谱法值得推广的原因。

3 结语

由于常规的国家标准检测方法难以鉴别助剂的内在质量及真伪,因此本文提出用裂解气相色谱定性检测橡胶助剂,并介绍了裂解气相色谱法在橡胶原材料检测方面的应用实例。通过与其它助剂定性检测方法进行比较,总结出用裂解气相色谱法检测橡胶助剂的几项优点。

(1) 检测速度快,灵敏度高,可有效分离助剂中的复杂混合物和结构相似的组分。

(2) 适用范围极其广泛(几乎所有有机物),

样品无须预处理等操作可以直接取样分析,样品微量,检测操作简便,并可杜绝样品在预处理过程中失真及污染问题。

(3) 检测成本较低,对检测人员的身体危害小。

综上所述,希望裂解气相色谱法能够在橡胶行业中推广,得到更广泛的应用,以帮助橡胶企业建立有效的助剂质量检测和监控体系,识别市场上的假冒伪劣产品,减少不必要的经济损失,提高产品质量,保证企业的正常生产和健康快速发展。

行业动态

青岛科大、软控、赛轮承建 轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室

日前,国家发改委正式批准由青岛科技大学、软控股份有限公司、赛轮股份有限公司共同承建轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室,项目建设总投资 6574 万元,其中国家安排投资 1500 万元。

该实验室项目主要建设内容是:在现有基础上,建设轮胎新材料,轮胎先进装备设计及制造,轮胎循环利用、节能环保技术和信息工程等研发平台以及相关试验测试平台。现阶段建设的主要任务是开展高效低温一次炼胶、轮胎滚动阻力试验、连续化节能型轮胎裂解生产、基于物联网应用的数字化轮胎协同制造等装备以及高性能热塑性

硫化胶等轮胎关键新材料的研究,促进相关重大科技成果的应用转化。

这是继 2009 年获得国家科技部批准建设国家轮胎工艺与控制工程技术研究中心之后,青岛在橡胶轮胎行业获得的又一国家级重大建设项目。加上此前以青岛科技大学为依托建设的橡塑材料与工程教育部重点实验室,青岛现已成为橡胶轮胎行业体系完备的研发应用基地。

轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室的建设,有助于将世界最新的轮胎装备与关键材料技术向全行业推广,从而推动橡胶轮胎产业的升级发展。
横 笛

日本普利司通流体技术公司在常州建新厂

常州普利司通流体技术有限公司新工厂日前在常州奠基。该项目由常州普利司通流体技术有限公司和普利司通(中国)化工品投资有限公司共同投资 4970 万美元建设,预计于 2012 年 6 月建成,10 月投产。项目建成后将年产气压软管、油压软管和水压软管 1.2 万 km,软管总成 700 万根,混炼胶 5000 t;实现年产值达 6.3 亿元,利税 4500 万元;到 2015 年预计增加就业岗位 200

多个。

常州普利司通流体技术有限公司于 2000 年 8 月由日本普利司通流体技术株式会社全资在常州高新区建成,专门从事普利司通牌高压软管、单触式连接器等的生产、经营以及相关液压技术的开发和研制,产品广泛应用于建筑机械、农业机械、机床、产业机械等领域。普利司通软管业务在世界排名第 5 位。
安 琪