

橡胶助剂质量检测箱的应用

范山鹰, 周乃东, 李淑娟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 介绍了以薄层色谱技术为基础的移动实验室——橡胶助剂质量检测箱在橡胶助剂质量检测方面的应用, 包括防老剂 RD有效含量的半定量测定、橡胶助剂纯度的鉴别、橡胶助剂有效含量的限量检测、橡胶助剂真假鉴别等。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; 检测箱; RD有效含量; 质量检测

某些橡胶助剂生产企业或经销商为了降低成本, 在助剂中加入其它低成本物质, 降低了助剂的有效含量, 给轮胎或制品企业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。北京橡胶工业研究设计院物化检测中心针对目前橡胶助剂市场混乱的现状, 考虑到我国橡胶行业中小型企业多, 不具备气相色谱、液相色谱这类大型仪器, 多数企业不具有化学检验室等实际情况, 研发了薄层色谱移动实验室——橡胶助剂质量检测箱。该检测箱的特点是将实验室所用仪器小型化以及优化实验条件, 将薄层色谱法在实验室才能完成的分析技术转化成为在生产现场就能操作的分析技术, 使薄层实验室成为了可移动的检测箱, 便于企业现场使用。目前已开发的主要功能有橡胶助剂质量检测、防老剂 RD有效含量半定量测定、橡胶喷霜快速检测和橡胶中助剂未知化学成分检测, 并在进一步开发其在无机原材料检测方面的功能, 本文主要介绍检测箱在橡胶助剂质量检测方面的应用。

利用薄层色谱法对橡胶有机配合剂进行原材料质量检测, 是助剂生产企业和应用企业作为质量监控手段。薄层色谱法具有很高的灵敏度及分辨率、设备简单、操作方便。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。有效含量高的产品, 在薄层色谱图上呈现的斑点大且颜色深, 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。薄层色谱法的优点特别适合我国橡胶行业的中小型企业, 将成为帮助企业检验橡胶助剂质量, 杜绝伪劣产品的有力手段。

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(4010NA)/RD+防护蜡的防护体系成为普遍规律, 有数据表明防老剂 RD由于价廉物美, 增长速度达 40%。据研究报道, 多聚体 RD中二聚体含量最高, 稳定性最好。国外常将二聚体含量作为衡量防老剂 RD质量的重要指标, 但是国内对 RD合成过程和产品质量的分析检测还没有足够重视, 国家标准中也仅仅规定了防老剂 RD的外观、软化点、加热减量以及灰分这些常见指标, 而这些指标都不能够很好地反映产品质量。随着橡胶工业的发展, 国内防老剂 RD的检测指标已不能满足企业的应用需要, 尤其是在高品质的产品供给方面更难以得到保证。

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斑点大小和颜色深浅的比较, 便可判定出 RD中二聚体的含量, 其分辨率在 5%左右。

某 RD生产企业使用 RD有效含量半定量检测箱作为改进生产工艺、提高产品质量、尤其是提高二聚体有效含量的检测手段, 在不到半年的时间成功地完成了工艺改进, RD二聚体的有效含量从使用检测箱前的 17%提高到 27%, 在原来基础上相对增长了 58.8%, 生产周期从原来的 20h 缩短到 8h 生产效率大大提高。目前该公司已采用检测箱作为 RD质量监控手段, 并将每批次生产的 RD薄层色谱图与样品一起建立了产品质量管理库。图 1 为不同二聚体含量 RD的薄层色谱图。

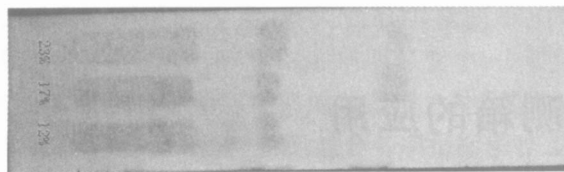


图1 不同二聚体有效含量 RD的薄层色谱图

可明显看出,随着 RD二聚体含量的不同,所显现的彩色斑点大小、深浅不同,以此做为半定量的依据。

2 橡胶助剂纯度的鉴别

将直接合成的助剂称为纯助剂,将人为掺加了其它物质后的助剂称为不纯的助剂,它们为不同纯度的助剂。通过薄层色谱法分析能鉴别出是否掺加有其它物质,并采用液相色谱分析和裂解-气相色谱分析得到了证实。

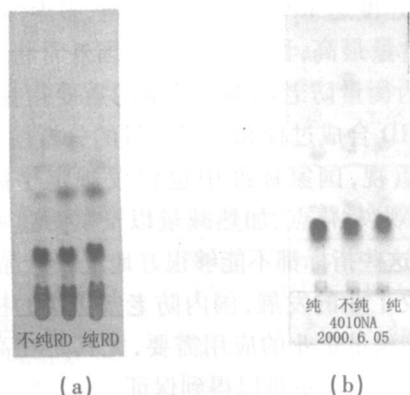


图2 不同纯度防老剂 RD和 4010NA的薄层色谱图

从图2中可看出,在(a)中的三个 RD样品和(b)中的三个 4010NA样品,其薄层色谱图所示的斑点图是不完全一样的,有多余的斑点即为不纯 RD和不纯 4010NA,多出来的斑点为掺加的其它物质所显示的斑点,通过高效液相色谱、裂解-气相色谱、裂解-气相-质谱分析,结论与薄层色谱分析结果一致。

3 有效含量限量检测

利用薄层色谱法可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,如果有效含量存在差别,在色谱图上就能反映出来。方法是用已知标样溶液与待测样溶液分别点样、展开、显色,检测待测样中所含有效含量的限度。

图3为不同厂家生产的 RD和促进剂 TE的

薄层色谱图,(a)、(b)为8个企业生产的防老剂 RD的薄层色谱图,从图中可看出,不同产品的二聚体含量有的相差非常大,如(a)中所示,从(b)中也可看出明显的差别。(c)中为促进剂 TE含量的薄层色谱图,可看出不同样品有含量相近的,也有含量不同的。

有效含量的限量检测可用于选购助剂时筛选有效含量的高低,以避免购买的助剂有效含量偏低或有效含量为零,因为国家检测标准指标体现不出有效含量。如某轮胎厂要求使用防老剂 RD的二聚体含量为大于25%以上,因此可找一个二聚体为25%的 RD作为标样,将每次购买的 RD抽样进行限量检测,若被测 RD的二聚体含量大于标样 RD的二聚体含量,则为合格品,若小于标样 RD的二聚体含量则为不合格品。

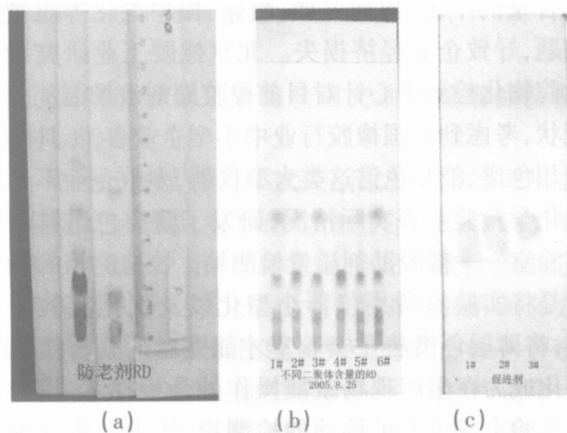


图3 防老剂 RD和促进剂 TE薄层色谱图

4 橡胶助剂真假鉴别

在我们收集的样品中,发现有一些假冒产品在薄层色谱图上有明显的显示,如图4中为假冒 RD和假冒 4010NA,从图中看出假冒 RD的薄层色谱图完全没有 RD的特征蓝色斑点,而假冒 4010NA其中可溶于丙酮部分为 4010NA,图中显示出 4010NA 军绿色特征斑点,不溶部分为假冒品,如图中右边斑点所显示。

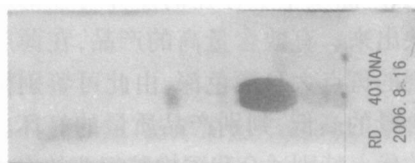


图4 假冒产品薄层色谱图

掺假的形式主要有三种:一种是在成型时部分掺假,掺加物质与真品溶在一起再成型,从外观上看不出来,如前面提到的不纯 RD 和不纯 4010NA。另一种是真货、假货机械混合,在外观上就可分辨,如此处的假冒 4010NA。最严重的一种是全假,纯粹是假货,没有一点真品。以上假冒产品都能通过目前的国家标准检测,符合合格指标,有的甚至可达优等品,因此为不诚信的助剂生产企业或助剂经销商提供了可乘之机。

5 掺假物质的鉴别

用薄层色谱法鉴别出了假冒助剂,并且还能鉴别出掺加的是哪种物质,从图 5 的薄层色谱中可看出,分析出的掺加物的斑点与 RD 中的掺加物的斑点一致,并与高效液相色谱、裂解-气相色谱及裂解-气相-质谱分析出来的物质是相同的。

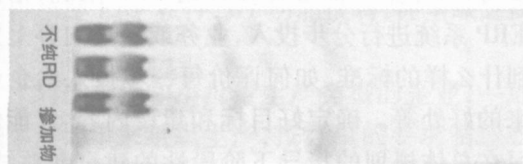


图 5 不纯 RD 与其掺加物的薄层色谱图

参考文献:略

(上接第 12 页)

2. 以辽河石化生产的三种基础油调合生产的高芳烃型橡胶填充油和中芳烃型橡胶填充油,均可用于燕山石化拟生产的 SSBR2535 溶聚丁苯橡胶充油胶的充油,充油胶的物理性能都可满足其拟定的指标要求。

3. 在减二、减三线糠醛抽出油中加入部分的减四线馏分油调制的芳烃油样,与减二、减三线糠醛抽出油调制的芳烃油相比,充油胶的抗湿滑性能稍差。

4. 以辽河环烷基原油减二、减三线糠醛抽出油调制的闪点大于 210°C 、 C_A 值大于 40%、 100°C 粘度中心值为 $28\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 的高芳烃油可以作为燕山石化溶聚丁苯橡胶充油胶的专用高芳烃型橡胶填充油。

5. 以辽河石化研制的高芳烃型橡胶填充油样生产的 SSBR2535 充油胶具有较高的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和相对伸长率;较低的永久变形和玻璃化温度等静态物理机械性能和较好的抗湿滑性、较低的滚动阻力等动态力学性能。

参考文献:略

特雷勒堡在上海办密封制品厂

日前,特雷勒堡公司在上海新开办了一家密封制品厂。该厂占地 1万 m^2 ,员工 100 人左右,主要生产航空、化工、半导体和石油天然气用的密封制品,此外,该厂还可以为当地和国外用户提供与研究和开发有关的设计、产品应用方面的技术支持。

杨 静

哥伦比亚扩建匈牙利炭黑工厂

美国哥伦比亚化学公司近日决定扩建其匈牙利蒂赛 (Tiszai) 炭黑公司的生产能力。这项扩建工程包括增加胎面和胎体炭黑的产能,使装置的生产能力提高 50% 以上。该工程的设计工作正在进行当中,采用当代先进工艺技术和最新的环保节能技术,包括利用尾气的热电共生装置。预

计 2007 年一季度开始施工建设。

匈牙利蒂赛炭黑公司始建于 1993 年,哥伦比亚公司拥有 70% 股份;目前,工厂拥有硬质和软质炭黑生产线各一条,合计产能为 6 万 t。

郭 毅

RMA 将举办路面结构材料会议

美国橡胶制造商会 (RMA) 正在筹备一项包括废轮胎在内的“工业副产品”用于公路建设的专题研讨会。会议将于 2007 年 2 月 1 日在美国阿肯色州小石城召开,会期一天。

该会议的共同主办单位有美国阿肯色州环境质量局、美国环保署固体废物循环利用办公室以及工业资源委员会 (IRC)。这次会议主要为使公路设计、建设和施工单位的人员以及各州和县级官员了解在公路建设方面采用废轮胎胶粉作路面材料的好处。

郭 贻