

产品检测

橡胶配合剂有效含量及纯度检测的重要性

范山鹰, 周乃东, 李淑娟, 吕佳萍, 张翠翠

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 本文从橡胶行业国家认可实验室的角度阐述了我国橡胶配合剂有效含量及纯度检测的重要性, 对配合剂有效含量不足造成的橡胶产品质量下降、有效含量检测方法以及如何应对目前我国橡胶配合剂有效含量检测方法不完善等方面进行了分析。

关键词: 橡胶配合剂; 有效含量; 纯度; 质量检测

有效含量是指某种物质中能够实现预期性能的成分所占的比例。例如防老剂 RD 是一种多聚体的混合物, 组分多达 40 余种, 近年来大量的文献报道 RD 的内在质量是由二聚体决定的, 则有效含量就是指二聚体含量, 我国用总有效含量 (包括二、三、四聚体的总和) 评价 RD 质量。再如: 防老剂 4010NA、4020 及促进剂 DM、N、TBSI 等, 其化学组成结构是单一物质的, 其有效含量也就等同于纯度。

企业在购买配合剂时, 不知道其有效含量, 也就选购不到高品质的产品。按照已定胶料配方添加, 就不会很准确, 有时实际的添加量和理论值会有很大的出入, 造成使用上的困难以至产品出现质量问题。因此橡胶配合剂有效含量及纯度的检测非常重要。

1 橡胶配合剂质量问题造成产品不合格

橡胶配合剂的质量是决定橡胶轮胎和橡胶制品质量的重要因素, 而配合剂的有效含量及纯度又直接决定着配合剂的质量, 由于配合剂中有效含量的不足甚至不含有效成分, 将导致产品不合格, 给企业造成不同程度的经济损失。以下是我们在检测过程中遇到的配合剂有效含量不足造成产品不合格的部分实例。

1.1 假防老剂 RD 造成制品性能下降

防老剂 RD 是轮胎配方和制品配方中常用的抗热氧老化防老剂, 轮胎胶料中的防老体系基本上就是 RD+对苯二胺类防老剂, 而大多数制品

中也采用 RD 作防老剂, 极少数 RD 生产厂家为了降低成本, 在 RD 中混加低成本物质, 而少数经销商为了谋取更高的利润, 甚至用极低成本的物质来完全替代 RD, 这样就造成了 RD 有效含量的降低甚至根本不存在, 在设计的配方中 RD 就起不到防老剂应有的作用, 造成产品性能下降甚至报废。

实例一, 某轮胎厂生产的轮胎存放在库房, 过段时间出库时, 发现轮胎已经出现龟裂, 轮胎胶料中所用防老剂为 RD 和 4010NA, 对所用的这两种防老剂进行检测, 结果发现该“RD”是一种树脂, 完全不含 RD 的有效成分, 而 4010NA 半掺假, 相当于如果在配方中使用 3 份防老剂, 实际起作用的只有 0.75 份防老剂, 因此造成轮胎还没使用便出现龟裂。

实例二, 某橡胶制品厂生产的橡胶件, 同样的配方原来产品可使用 3~4 年, 而这批产品只使用 1~2 年, 老化后性能下降很大, 查其原因也是防老剂 RD 是一种假品, 根本不含 RD 的有效成份, 相当于抗热氧老化的防老剂没有起作用, 因此产品的使用寿命大大缩短。

1.2 阻燃剂造假使阻燃效果大大降低

无机阻燃剂的有效含量对于阻燃效果起重要作用, 由于作为阻燃剂的三氧化二锑近年来价格一直快速攀升, 一些企业为了降低成本, 使用一些价格低的无机物掺入三氧化二锑中, 这些产品的价格明显低于正品的三氧化二锑产品。市场上的三氧化二锑价格为 1 万、2 万、3 万元不等, 实际上

是按比例添加其它无机物,从外观上根本无法区别。添加 20%其它无机物的三氧化二锑以三氧化二锑的价格销售,利润却可翻两番。

实例为某制鞋生产企业,阻燃剂按原配方设计量达不到性能指标,阻燃剂的添加量增加到原设计配方的两倍,可仍达不到使用的要求,我们建议对其阻燃剂三氧化二锑和硼酸锌进行有效含量测定,结果显示三氧化二锑含量只有百分之十几,硼酸锌中的三氧化二硼几乎没有,因此阻燃效果很差是可想而知的。

1.3 配合剂含量低造成产品喷霜

目前橡胶制品喷霜问题越来越严重,除可能引起喷霜的其它因素外,配合剂质量的不合格也是引起喷霜的一个不可忽视的原因,有的配合剂用其它低成本物质替代有效物质,很可能加入的这些物质与生胶或其它配合剂的相容性不好,造成溶解度下降,便会发生喷霜。

实例一,某休闲鞋生产企业,鞋底配方使用了十多年,但在近年发生了严重喷霜,对其配合剂有效含量进行检测,结果防老剂 SP-C中的 SP含量极少,而是大量的无机物,由于喷霜造成 10万双鞋被商家退回。

实例二,某橡胶密封件企业,由于促进剂质量问题,造成 10多万件产品出现严重喷霜。

实例三,某雨鞋生产企业,由于配合剂质量波动,造成鞋底、鞋面大量喷霜。

2 橡胶配合剂检测标准及现状

2.1 国外标准中橡胶配合剂有效含量及纯度检测方法

美国的 ASIM标准规定了对苯二胺类防老剂纯度的测定方法,如 6PPD、IPD、77HD、DTHD等使用的方法是气相色谱和高效液相色谱法;次磺

酰胺类促进剂、苯并噻唑类促进剂以及 Glaniline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 PPD即 4020、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、DBS及 TBBS用液相色谱法测定纯度。

ISO国际标准中在 PH类防老剂测定方法中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、DBS、DCBS和 MBS的测定方法采用液相色谱法。

2.2 我国标准中橡胶配合剂有效含量及纯度检测方法

目前执行的橡胶配合剂检测国家标准、行业标准和企业标准中规定了大部分无机配合剂的有效含量检测方法,如硫黄、氧化锌、碳酸钙、二氧化硅等的测定方法主要是化学分析中的滴定分析法。有机配合剂有效含量及纯度检测的标准方法较少,目前防老剂检测的国家标准中只有 2007年刚颁布的标准中有对苯二胺类防老剂纯度的检测方法,其它防老剂和促进剂的纯度检测均未有标准方法。在我们接触到的一些轮胎生产企业和橡胶制品企业,即使有配合剂检测手段,但基本上没建立有效含量的检测方法,以至于符合了国家标准指标的配合剂仍然是有效含量不足甚至根本没有有效成份。检测手段的不完善造成了目前我国配合剂市场的混乱,许多产品鱼目混珠。

以防老剂 RD为例说明我国标准方法的不完善。

本实验室选择不同助剂厂家的防老剂 RD产品,通过防老剂 RD国家标准 GB/T 8826—2003试验方法进行检测,同时定量二聚体有效含量,观察其相关性(见表 1)。

表 1 不同厂家防老剂 RD产品国家标准试验与二聚体含量结果比较

样品名称	外观	灰分含量 /%	加热减量 /%	软化点 /℃	二聚体含量 ¹⁾ /%
1#样品	琥珀色粒状	0.042	0.040	94.0	21.197
2#样品	浅棕色片状	0.037	0.031	90.0	25.837
3#样品	浅棕色片状	0.073	0.033	93.5	21.093
4#某树脂	浅棕色块状	0.0041	0.0037	89.5	0
国家标准 RD技术指标					
优等品	琥珀色至浅棕色片状或粒状	0.30	0.30	80~100	未规定
一等品	琥珀色至浅棕色片状或粒状	0.50	0.50	80~100	未规定

注: 1)液相色谱法定量。

结果表明,不同厂家 RD产品按照国家标准检测结果均可成为优等品,但其实是假象。如表中 1[#]和 3[#]样品虽然软化点相似,可实质上 1[#]样品是掺有树脂的不纯 RD产品。二聚体含量较高的 2[#]样品与其它产品在国家标准指标上也没有什么体现,尤其是 4[#]样品是根本不含 RD的纯树脂,居然也能通过国家标准方法检测指标。此项试验结果表明,现企业所用国标技术指标与 RD有效含量无相关性。目前的标准还不够完善,需要建立新的检测指标来判断 RD产品质量的优劣,根据轮胎和橡胶制品企业对 RD产品质量的要求,推荐建立与国际接轨的二聚体含量检测方法,产品出厂要有有效含量的指标。

2.3 橡胶配合剂检测现状

橡胶配合剂生产企业及销售商和应用企业既是相辅相成的,也是矛盾的,生产企业和销售商希望以最低的成本生产,并以最高的价格出售,而获得最大的利润,而配合剂使用企业则希望以最低的价格买到最优质的产品。这样就形成了生产企业或销售商以次充好,而降低价格,而使用企业则用低的价格以为买到了合格的产品,因为产品都附有合格证。对于大型的轮胎企业或制品企业,装备有原材料检验室,则按各级标准进行检测,但由于标准的不完善,有机配合剂基本不进行有效含量检测,而无机配合剂即使有方法,有的企业也不做质检。对于大多数中小型轮胎和制品企业而言,根本就没有配合剂检测手段,只是完全相信销售商的承诺,直接将购回的配合剂用于生产中,如果配合剂不合格,或者遇到假冒伪劣产品,生产出来的橡胶制品就会造成不同程度的质量问题,重者报废甚至赔付用户的损失,轻者喷霜后花费更多的成本进行后处理等。

3 橡胶配合剂有效含量及纯度检测方法

橡胶配合剂有效含量及纯度的检测方法主要分为三大类,一类是有机配合剂,另一类是无机配合剂,再是复合配合剂包括有机复合配合剂、无机复合配合剂及有机与无机复合配合剂,它们的有效含量及纯度的检测方法不一样。

3.1 有机配合剂有效含量及纯度检测方法

通常有机配合剂如绝大多数防老剂、促进剂

等采用液相色谱法和气相色谱法进行有效含量的定量测定,采用薄层色谱方法对有效含量进行半定量测定和限量检测。如 2007年刚颁布的对苯二胺类防老剂纯度的检测,就采用高效液相色谱法和气相色谱法,定量的方法一是外标法,就是将纯物质(或者是自己提纯)定量进样,待测样品与之进行比较,定出有效含量;再是面积归一法(找出有效含量出峰的保留时间,计算其峰面积在整个样品总峰面积中的百分比)。高效液相色谱和气相色谱能够准确地测定出有效含量及纯度。但绝大多数的中小型企业不具备液相色谱仪和气相色谱仪这样的大型仪器,纯粹为了检测配合剂而购置这样昂贵的精密仪器目前不现实,同时也没有必要。可以采用仪器简单、操作方便、价格低廉的薄层色谱法进行半定量或限量检测,尤其是可直观地鉴定绝大多数有机配合剂的真假。北京橡胶工业研究设计院已开发出橡胶助剂质量检测箱(所依据的原理就是薄层色谱法),这对于中小型企业对配合剂进库前检验非常有帮助,也很实用。目前已在上海、广东、四川、河北、沈阳等多家橡胶企业推广应用,受到好评。

3.2 无机配合剂有效含量及纯度检测方法

橡胶制品中无机配合剂如氧化锌、碳酸钙、二氧化硅、三氧化二锑、硼酸锌等有效含量及纯度的测定在国家标准中多是采用化学分析方法,但化学分析法繁琐费时,需要配制的标准溶液和用到的化学试剂较多。随着化学分析仪器的发展和普及,采用原子吸收光谱仪和电感耦合等离子体(ICP)仪在短时间内就能测定出无机配合剂的金属元素,并进行定性定量分析。

3.3 复合配合剂有效含量检测方法

对于复合配合剂如 SP-C BLE-W 硼酸锌等,主要检测其有效成份的含量,如 SP-C中检测 SP的含量, BLE-W中检测 BLE的含量,硼酸锌中检测三氧化二硼的含量等,其检测方法不能简单地采用相应的有机物及无机物检测方法,必须根据具体情况而定。若只是单纯的有机物和无机物两种复合,则可将有机物和无机物分离,测定其比例,如 BLE-W中的 BLE含量,企业标准中就是将 BLE在高温下灰化,余下无机物灰分,测定灰分的质量,换算成 BLE的质量, BLE所占的

质量分数即为 BLE在 BLE-W中的有效含量。如硼酸锌主要是氧化锌和三氧化二硼的复合物,其主要成分三氧化二硼的有效含量用滴定分析方法或仪器分析的方法如原子吸收光谱法测定。

无论是有机配合剂还是无机配合剂,其有效含量的检测都是有试验方法的,只是由于各级检测标准中有些配合剂目前没有检测有效含量的标准试验方法,因此不法企业和不法销售商就有机可乘,造成了目前橡胶配合剂市场的混乱,质量参差不齐,最终受损害的是配合剂使用企业。

3.4 建议配合剂使用企业建立自我保护体系

针对目前的橡胶配合剂市场现状,配合剂使用企业应如何应对呢?建议必须建立起自我保护体系,以保证配合剂的质量,从而才能保证橡胶产品的质量,最终保证企业的经济利益和社会效益。

3.4.1 要求供货商提供权威性的第三方检测机构报告

在购进配合剂时,要求供货商提供有检测资质(如中国合格评定国家认可委员会认可的实验室,CNAS)的第三方检测机构报告,在按照国家标准检测的基础上,应增加有效含量检测。如果只有供货商单方面的产品合格证,配合剂质量在很

大程度上是得不到保障的。

3.4.2 配合剂入库前本企业质检

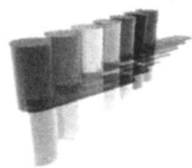
购进配合剂后,本企业应进行入库前质量检验,如果企业没有检验室,建议委托检测机构进行有效含量的检测,以确保配合剂质量。或者可购置如橡胶助剂质量检测箱类的简单实用的仪器,以自行检验。

3.4.3 做小样物理性能检测

橡胶制品企业一般都配置有橡胶物理性能检测仪器,如硫化仪、强力试验机等,在配合剂不能进行化学检验的情况下,可进行小样物理性能试验,以通过硫化胶的物理性能评价来检验配合剂质量的优劣。

4 结语

虽然国家标准中对防老剂和促进剂有效含量或纯度的检测方法不多,但已有对苯二胺类防老剂纯度这项技术指标,这说明业内人士已经意识到有效含量检测的重要性,有效含量或纯度的检测是橡胶配合剂质量的保证和必然趋势。呼吁相关部门尽快建立起我国的更多橡胶配合剂有效含量的检测方法及检测标准,以规范橡胶配合剂市场,建议轮胎企业和橡胶制品企业对橡胶配合剂有效含量及纯度予以高度重视,并建立起自我保护体系。



双星轮胎 X光机 用上中国造开关

双星轮胎公司子午线轮胎二厂的 X光机担负着该厂轮胎的 X光检验任务,是十分重要的设备。以前,该机滑门的安全磁性开关、前进后退微动开关都是进口配件,损坏后给生产和轮胎产品质量检测带来很大影响。该厂敢于向外国设备发起挑战,将全部开关改用国产产品,一个开关就可

节约资金 2 000 多元,效果明显。此外,他们还对 X光机输送线进行了改造,预防了轮胎质量问题的发生,并成功减少员工 6 人,提高了生产效率,降低了职工劳动强度。 张艾丽 赵庆伟

正新公司为标致 207 提供原配轮胎

中国台湾正新轮胎公司近日宣布,该公司已与标致公司签署了一项合同,标致 207 将以正新品牌轮胎作为原配轮胎。目前,与正新公司的合作车队有福特、通用、雷诺、本田、大众和标致。

苏 博