

胶料中硬脂酸锌含量的测定

苍飞飞

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:探索适当的分离方法,从胶料中分离出以混合脂肪酸锌皂类为主体成分的加工助剂,再用相应的化学或仪器方法定量测定出其中加工助剂的含量,为研究和了解配方组成提供一些参考。

关键词:硬脂酸锌;抽提法;气相色谱分析

近20年来,加工助剂的应用在橡胶配合技术发展中是很重要的一个方面。橡胶加工助剂已经形成一个相对独立的助剂门类,主要包括:化学塑解剂、物理增塑剂、流动助剂、炭黑分散剂、增粘剂、防焦剂、硅烷偶联剂等。

对胶料中的加工助剂进行检测,有助于更全面地研究和了解橡胶制品胶料的配方组成,例如硬脂酸锌是一种常用的加工助剂,但用常规的检测方法无法检测到硬脂酸锌,常误将硬脂酸锌中的锌当成活化剂氧化锌的锌。

1 实验

1.1 主要仪器

GC-MS气相色谱-质谱联用仪,PE公司产;原子吸收分光光度计,澳大利亚产。

1.2 试剂和样品制备

X溶剂,分析纯,外购;Y溶剂,分析纯,外购;Z溶剂,分析纯,外购。

配方1:NR(20#标准胶) 100,硬脂酸 2.0,氧化锌 5.0,炭黑N330 50.0,硫黄 2.3,促进剂NS 0.8,Z-210 2.0(一种含硬脂酸锌的加工助剂,其中氧化锌含量为12.77%,锌含量为10.20%)。

配方2:NR(20#标准胶) 100,硬脂酸 2.0,氧化锌 5.0,炭黑N330 50.0,硫黄 2.3,促进剂NS 0.8。

配方3:NR(20#标准胶) 100,硬脂酸 4.0,氧化锌 5.0,促进剂M 1.0,松焦油 4.0,炭

黑N330 45.0,防老剂D 1.0,硫黄 3.0,促进剂TMTD 0.05。

炼胶工艺:开炼机的辊温设定为 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$,生胶塑炼3 min;加硬脂酸和防老剂D混炼4 min,Z-210和防老剂一起加入,割刀3次;加氧化锌和促进剂混炼4 min,割刀3次;加炭黑混炼7 min,割刀5次;加硫黄混炼3 min,割刀3次。最后,薄通3次下片。

硫化条件: $150^\circ\text{C} \times 15\text{ min}$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 溶剂的选择

操作步骤:参照GB/T 3516—2006进行。从制备的试样中平行取样,称取3~5 g的试样(质量 m_0),精确至0.1 mg。选定的回收瓶在 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥后取出,在干燥器内冷却至室温,称质量 m_1 ,精确至0.1 mg。将已称好的试样用滤纸或尼龙滤布卷成一个松散的卷,这样,试样不会掉出,且试样的任何部分都不会与试样的其他部分相接触。如果试样是小块状,则用滤纸或尼龙滤布包成疏松的小袋,用干净的绳子扎紧试样袋,把试样袋放在合适的抽提装置内,打开加热装置和冷凝水,调节抽提速度,控制蒸馏出的X溶剂从抽提杯中回流的次数为每小时10~20次,抽提 $(16 \pm 0.5)\text{ h}$ 。结束后,关闭加热装置,冷却仪器,关闭冷凝水,移走抽提装置或虹吸杯,若试样不做其它试验,可弃去。移走回收瓶,在其上安装蒸馏头及冷凝器,将大量溶剂蒸馏至其它的回收瓶中,浓缩至原瓶中保留约5 mm高的溶剂。

也可以用旋转式蒸发器来进行蒸馏。把浓缩后的溶液转移到一个干净的坩锅内,在加热装置下加热干,然后转移到 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 的马福炉中炭化,1 h后取出,用盐酸溶液溶解灰分,转移到 100 mL 的容量瓶中,用蒸馏水定容。用原子吸收分光光度计测定其中的阳离子,结果见表 1 和 2。

1.3.2 试验条件的优化

通过正交试验,确定合理的试验条件。

1.3.2.1 确定因子

因子 A 为 Y 溶剂用量;因子 B 为 Z 溶剂用量;因子 C 为反应时间。

1.3.2.2 因素位级表

溶剂抽提因子与水平见表 3。

1.3.2.3 确定试验方案

试验方案见表 4。

1.3.2.4 试验结果

通过上面的试验设计,做了一组试验,试验结果见表 5。

表 1 配方 1 试样 Y 溶剂和 Z 溶剂为抽提液的测定结果

抽提试样所用溶剂	抽提物含量/%	平均值/%	抽提物中氧化锌的含量/%	平均值/%
Y 溶剂	3.64	3.60	0.072	0.080
	3.43		0.095	
	3.78		0.082	
	3.55		0.071	
Z 溶剂	4.36	4.35		0.193
	4.30			
	4.38			
	4.36		0.193	

表 2 配方 3 试样 X 溶剂和 Y 溶剂为抽提液的测定结果

抽提试样所用溶剂	抽提物含量/%	平均值/%	抽提物中氧化锌的含量/%	平均值/%
X 溶剂	4.72	4.92	0.059	0.054
	5.03		0.053	
	4.92		0.049	
	5.01			
Y 溶剂	6.24	5.62	0.058	0.058
	4.70		0.045	
	5.68		0.070	
	5.87		0.084(舍)	

表 3 溶剂抽提试验因子水平表

水平	因子		
	Y 溶剂用量/mL	Z 溶剂用量/mL	反应时间/h
1	100	0	16
2	0	100	8
3	50	50	12

表 4 试验方案

序号	Y 溶剂用量	Z 溶剂用量	反应时间
1	1	1	3
2	2	1	1
3	3	1	2
4	1	2	2
5	2	2	3
6	3	2	1
7	1	3	1
8	2	3	2
9	3	3	3

表 5 不同试验条件下测定的结果

序号	抽提液及其体积/mL	抽提时间/h	抽提液中锌含量/%
1	Y 溶剂, 100	12	0.033
2	Y 溶剂, 0; Z 溶剂, 0	16	—
3	Z 溶剂, 100	12	0.202
4	Y 溶剂, 50; Z 溶剂, 50	12	0.123
5	Y 溶剂, 33; Z 溶剂, 67	16	0.108
6	Y 溶剂, 67; Z 溶剂, 33	16	0.115
7	Y 溶剂, 100	8	0.073
8	Z 溶剂, 50; Y 溶剂, 50	8	0.145
9	Z 溶剂, 100	8	0.222

1.3.3 主要影响因素

在硫化橡胶中加入的氧化锌与硬脂酸在硫化的过程中,部分也会变成硬脂酸锌,对加入的硬脂酸锌的测定有一定的影响。为了排除影响,在已知配方中加入硬脂酸锌和不加硬脂酸锌,然后再分别进行阳离子(锌离子)和阴离子(硬脂酸)的测定。

1.3.3.1 测定加入硬脂酸锌试样的锌含量

配方 1 试样抽提液中的锌含量见表 6。

表 6 配方 1 试样抽提液中的锌含量

序号	抽提方式	抽提物含量/%	抽提液中锌含量/%
1	索式抽提器	3.89	0.168
2		3.94	0.160
3		4.05	0.160
4		3.71	0.141
5		4.03	0.155
6		5.65	0.161
7		4.05	0.166
8			0.154
平均值		3.66	0.158
9	快速抽提器		0.150
10			0.154
平均值			0.152
总平均值			0.157

结果表明,(1)采用两种不同的抽提器对试验结果无影响;(2)平均值 $\bar{x}=0.157\%$;标准偏差 $\sigma=0.008$;从测定结果看,平行度达到要求。

1.3.3.2 未加入硬脂酸锌试样的锌含量

配方 2 抽提液的锌含量见表 7。

表 7 采用两种抽提器对配方 2 试样的抽提结果

序 号	抽提方式	抽提液中锌含量/%
1	索式抽提器	0.072
2		0.068
3		0.075
4		0.063
5		0.078
6		0.084
7		0.080
8		0.078
平均值		0.075
9	快速抽提器	0.081
10		0.069
平均值		0.075
总平均值		0.075

结果表明,(1)采用两种不同的抽提器对试验结果无影响;(2)平均值 $\bar{x}=0.075\%$;标准偏差 $\sigma=0.007$;从测定结果看,平行度达到要求。

1.3.4 对抽提物中硬脂酸含量的测定

对原材料硬脂酸和硬脂酸锌进行分析,结果见图 1~2。

硬脂酸和硬脂酸锌的气相色谱-质谱图不同,本试验采用外标法测试,加入不同量的硬脂酸锌得到面积与含量关系的标准曲线,见图 3;加入不同量的硬脂酸得到面积与含量关系的标准曲线,见图 4。

对已知试样中硬脂酸和硬脂酸锌含量的测定结果见图 5 和图 6 及表 8。

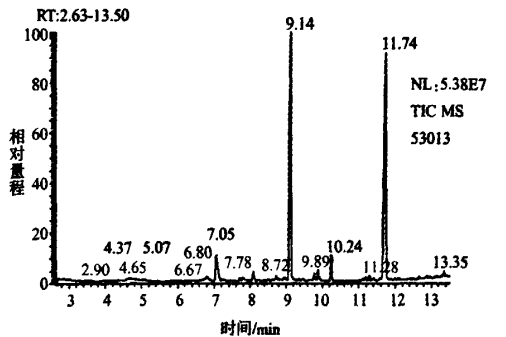


图 1 硬脂酸标准谱图

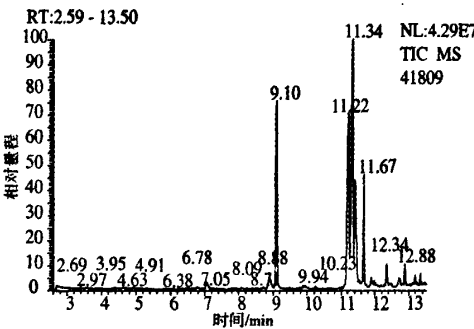


图 2 硬脂酸甲酯化后的标准谱图

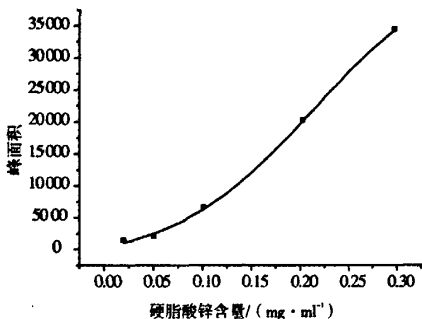


图 3 硬脂酸锌含量与峰面积关系的标准曲线

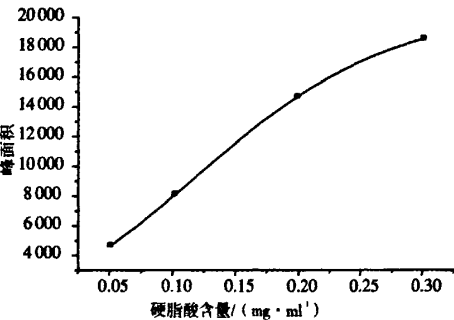


图 4 硬脂酸含量与峰面积关系的标准曲线

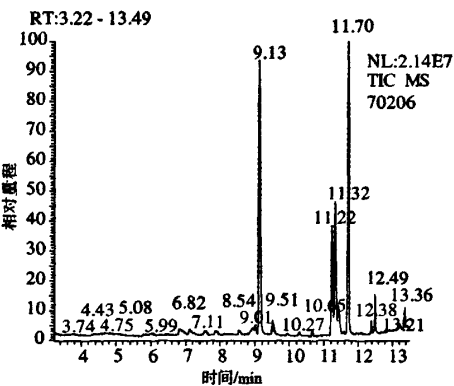


图 5 配方 1 试样抽提液甲酯化后的气相色谱图

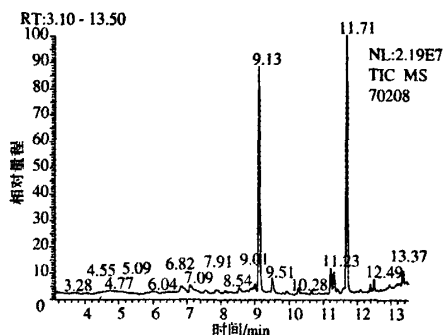


图6 配方2试样抽提液甲酯化后的气相色谱图

表8 两个配方试样中的硬脂酸及硬脂酸锌定量测定的结果

配 方	硬脂酸含量/%	硬脂酸锌含量/%
配方1	1.02	2.36
配方2	1.97	1.04

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

对配方1的试样,采用两种不同的溶剂:Y溶剂和Z溶剂抽提溶剂。从抽提结果看,Z溶剂抽提物含量高于Y溶剂抽提物,抽提的比较完全、彻底,Z溶剂抽提效果优于Y溶剂;从抽提物中氧化锌的含量看,用Z溶剂抽提硬脂酸锌的结果优于Y溶剂,Z溶剂对硬脂酸锌的抽提效果更完全、彻底。因此,Z溶剂与Y溶剂比较,采用Z溶剂为抽提液。

对配方3试样,采用两种不同的溶剂X溶剂和Y溶剂抽提。从抽提结果看,Y溶剂抽提物含量高于X溶剂抽提物,抽提的比较完全、彻底,Y溶剂优于X溶剂;从抽提物中氧化锌的含量看,用Y溶剂抽提硬脂酸锌的结果优于X溶剂,因此,X溶剂与Y溶剂比较,采用Y溶剂为抽提液。

2.2 试验条件的优化

从表5中的8个数据分析,第9组的结果最为理想。因此对于硬脂酸锌这种加工助剂测试的条件如下:称样量 2~4 g,精确到0.1 mg;抽提剂 Z溶剂;抽提时间 8 h;抽提剂量 100 mL。

2.3 测定结果讨论

对两个已知配方试样进行硬脂酸锌含量的测定,配方1试样中测定的硬脂酸锌含量为氧化锌

和硬脂酸反应后生成的硬脂酸锌和加入的硬脂酸锌含量的总和,经抽提后测定其中锌的含量;配方2试样用于测定单纯为硬脂酸和氧化锌反应后,经抽提测定其中锌的含量;两者之差为加入的硬脂酸锌的锌含量,反推到配方中,配方中加入的硬脂酸锌的份数为1.3份。

从配方1试样抽提液GC-MS谱图上能很清晰地分辨出硬脂酸和硬脂酸锌,反推到配方中,加入硬脂酸锌的份数为2份。

通过对已知样品中加入硬脂酸锌的测定及一些干扰因素的讨论,可以半定量测定样品中硬脂酸锌含量;由于正常加入氧化锌和硬脂酸也可以生成硬脂酸锌,本试验讨论了5份氧化锌和2份硬脂酸反应,抽提液中锌含量不应超过0.075%,如果超出就可以怀疑其中加入了硬脂酸锌类加工助剂,而且在气相色谱图上也有相应的特征峰。

3 对未知样品中硬脂酸锌的测定

资料表明,轮胎胎面胶中可能加入硬脂酸锌,因此在2006~2007年度国外轮胎剖析工作中对胎面胶进行了测试,结果如下。

3.1 锌含量的测定

2006~2007年度国外轮胎胎面胶剖析试验结果见表9。

表9 2006~2007年度轮胎胎面胶剖析试验结果

样品 编号	硫化胶中氧 化锌含量/%	硫化胶中 锌含量/%	含胶率/ %	氧化锌 用量/份	抽提物中 锌含量/%
7	2.11	1.69	53.11	4.0	0.018
26	2.01	1.61	57.48	3.5	0.083
37	2.61	2.09	55.94	4.7	0.043
45	1.12	0.90	42.10	2.7	0.016
55	1.84	1.48	61.18	3.0	0.097
70	0.77	0.62	42.94	1.8	0.0094
82	1.71	1.37	62.12	2.8	0.098

从结果分析,55号样品和82号样品中可能加入了锌盐类物质。

3.2 经甲酯化后的测定结果

胎面胶抽提液经甲酯化后的气相色谱图如图7和8。

从结果分析55号胎面胶和82号胎面胶中加入了一种锌盐,不是硬脂酸类锌盐。

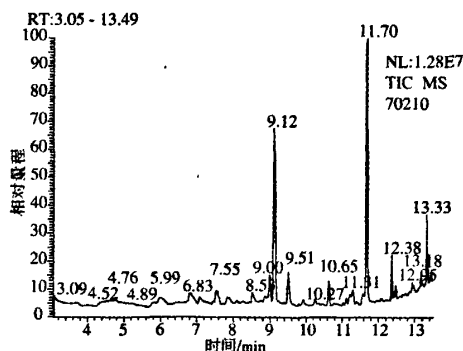


图7 55号胎面胶抽提液甲酯化后的气相色谱图

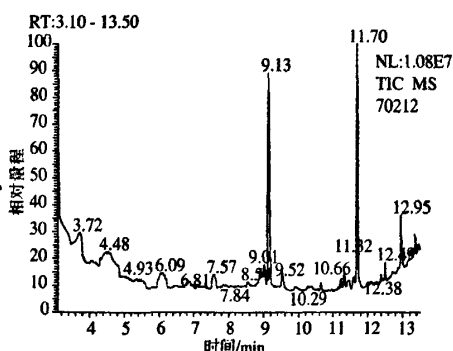


图8 82号胎面胶抽提液甲酯化后的气相色谱图

4 结论

根据抽提液中锌含量和硬脂酸的测定数据,可以得到以下结论:

1. 本方法能够半定量测定出硫化橡胶中硬脂酸锌的含量;

2. 在正常配方中加入5份氧化锌与2份硬脂酸,抽提液中锌含量不应超过0.075%,如果超过就可以怀疑其中加入了硬脂酸锌类加工助剂,在气相色谱图上也会有相应的特征峰出现。

申请,征收中国非公路轮胎反倾销和反补贴关税。2007年8月15日,ITC对这一事件进行初步裁决。2008年2月美国商务部初步认定中国轮胎制造商的关税比率,反补贴税率定为2.38%~6.59%;反倾销税率以低于正常销售价计算,最高达210.48%。商务部于2008年7月适当调整了数据,ITC作最终裁决时再一次调整了数据。

在终裁中,认定河北兴茂轮胎公司反倾销关税从19.15%上升到28.69%,贵州轮胎股份公司从4.08%上升到5.25%,天津联合公司则从8.09%上升到8.44%。徐州徐工轮胎公司在2008年2月初反倾销关税定为51.81%,而在7月终裁中认定为无倾销。其他单列名单的25家出口商将从征收9.48%的关税上升到12.58%。另外对于其他的中国轮胎制造商将征收210.48%的反倾销关税。至于反补贴税,河北兴茂轮胎公司最高,为14.00%,天津联合公司为6.85%,贵州为轮胎股份公司为2.45%,其它为5.62%。

我国非公路轮胎企业普遍认为美国对我国征收非公路轮胎反倾销及反补贴税不合理,裁定税率偏高,对轮胎出口企业造成较大压力。从河北兴茂轮胎公司进口轮胎的GXP国际轮胎公司称,将研究ITC的决定,并寻求司法复审,同时对谴责蒂坦国际公司及BSF的母公司普利司通公司钻了美国贸易法的空子。

据悉中国橡胶工业协会及轮胎分会正对这一终裁结果及其对轮胎行业影响进行研究,以便采取进一步措施。

陈维芳

2009年奥丰集团轿车轮胎 产能将达1000万条

山东奥丰集团有限公司日前宣布,该公司正在开发新型超高性能轮胎和标准轿车子午线轮胎。2009年,该公司的轿车子午线轮胎产量预计可达到1000万条。据称,该公司与一家世界排名前七位的轮胎企业合作,生产的新型轮胎将是世界上高质量的轮胎之一。该公司的超高性能轮胎品种为195/45R15~225/40R18 XL,共14种规格;标准轿车子午线轮胎将有12种规格投放市场。郭宣

美对我国非公路轮胎“双反”案终裁

2008年8月15日国际贸易委员会(ITC)以5:1的投票结果最终裁定美国非公路轮胎(OTR轮胎)行业受到中国不公平价格及政府补贴的侵害。8月25日,ITC正式发布征税令,对从我国进口的非公路轮胎按裁定的不同企业税率征收反倾销及反补贴税。

2007年6月蒂坦国际公司和USW联合提出