

橡胶助剂标准的发展概况

宋魁璟¹, 胡 浩²

(1. 汤阴永新化学有限责任公司, 河南 安阳 456150; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:介绍橡胶助剂国家标准、行业标准的发展概况。主要分析在橡胶助剂标准制修订过程中检测项目、检测方法、技术指标、质量等级和规格的变化, 以及产品绿色化、小品种与加工助剂推广带来的标准方面的变化。橡胶助剂标准的变化反映了橡胶助剂行业在技术和质量方面的进步。

关键词:橡胶助剂; 标准; 检测项目; 检测方法

中图分类号: TQ330.38

文章编号: 2095-5448(2022)12-0614-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.12.0614

橡胶助剂是橡胶工业重要的原材料, 主要包括促进剂、防老剂、硫化剂以及用量小但品种多的加工助剂, 广泛应用于汽车轮胎和橡胶制品制造等领域。我国橡胶助剂产业自1952年至今已走过70年的发展历程, 目前我国已经成为世界最大的橡胶助剂生产国, 产销量均位居世界第一。

据中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会统计, 2021年我国橡胶助剂总产量达137.03万t。随着橡胶助剂产业的发展进步, 橡胶助剂的行业标准和国家标准也因检测水平、生产技术、产品质量和用户要求的提高而发展^[1-4]。橡胶助剂标准在引领和规范橡胶助剂行业发展中起着重要作用。橡胶助剂国家标准和行业标准在制修订过程中的不同时期发生了巨大变化^[5-8]。

我国橡胶助剂标准化工作由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会化学助剂分技术委员会(TC35/SC12)负责管理, 该分委会主要负责化学助剂领域行业标准和国家标准的制修订工作, 并承担ISO/TC35对口的国际标准翻译、转化和表态工作。笔者自2005年起参与和关注橡胶助剂行业标准和国家标准的多次制修订, 切身感受了橡胶助剂标准随橡胶助剂行业发展而带来的变化。

本文主要介绍橡胶助剂标准在检测项目、检测方法、技术指标和品种等方面的变化, 为橡胶助剂开发、检测和应用提供参考。

1 检测项目变化

1.1 传统项目及其表征内容

1992年以前, 我国橡胶助剂标准中的传统检测项目一般包括灰分、熔点和外观等, 2003年以后逐渐增加了纯度、游离胺含量等新的检测项目。橡胶助剂标准检测项目的主要变化见表1。

表1 橡胶助剂标准检测项目的主要变化

项 目	方 法
1992年以前的传统项目	
外观	目视法
初熔点(或软化点、结晶点)	毛细管法(b型管法)
灰分	炭化灼烧残渣法
加热减量	
筛余物	干法
2003年以后的新增项目	
纯度(有效含量)	色谱法(气相色谱、液相色谱)/ 化学滴定法
特定杂质或溶剂不溶物	
游离胺含量	化学滴定法
筛余物(多等级细度要求)	干法、湿法

以上主要检测项目表征内容如下。

(1) 初熔点。物质从固态转变为液态时的温度, 在规定的测试设备与测试条件下加热, 毛细管

作者简介: 宋魁璟(1968—), 女, 河北衡水人, 汤阴永新化学有限责任公司高级工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂技术及研发工作。

E-mail: songkuijing2005@163.com

内的试样收缩并且在毛细管内壁出现液体时的温度为初熔温度,即初熔点。在一定范围内,通过初熔点可判断产品的纯度,初熔点越高纯度越高。

(2) 结晶点。结晶点即冰点。在规定条件下冷却液体试样或熔融试样,在冷却过程中,当试样出现结晶时,在液相中测量到一个恒定温度或回升的最高温度为试样的结晶点。在一定范围内,通过结晶点可评价产品的质量。

虽然过去受限于检测技术,以初熔点(或结晶点、软化点)等评价橡胶助剂的质量。但实践结果表明,某些助剂的纯度(或有效含量)与初熔点并非成线性关系或会有阶段性偏离线性关系。而且熔点检测结果的影响因素较多,依靠肉眼观察毛细管中的样品溶解情况,人为因素和误差都比较大。后期虽有熔点测定仪,但在仪器、测试条件及检测结果判定方面不易统一,故增加了纯度项目。

(3) 加热减量。加热减量表征产品最终的干燥程度,所含溶剂、水分等易挥发物的量。

(4) 灰分。灰分表征产品中无机盐和杂质等不可炭化物质的量。

(5) 筛余物。筛余物用于衡量产品细度的符合性。

1.2 新增项目及其表征内容

21世纪初,橡胶助剂标准大多进行了新一轮修订,之后部分标准甚至有2次及以上的修订。修订过程中,相关部门遵循国家标准化管理委员会关于标准引领行业质量提升,更好地与国际接轨的导向,同时结合检测手段和检测水平的提升,除保留传统项目外,普遍增加了纯度(有效含量)项目、杂质即溶剂不溶物(甲醇、甲苯、丙酮、环己烷不溶物等)含量项目、次磺酰胺类促进剂的游离胺项目等。

(1) 纯度。随着纯度检测方法的健全,衡量橡胶助剂质量也不再以初熔点(或结晶点、软化点)作为唯一的质量评价指标依据。相比以初熔点(或结晶点、软化点)判定质量,纯度检测项目则更为科学客观。

纯度的检测方法也根据橡胶助剂种类不同,经历了以化学滴定法为标准测试方法,或以化学滴定法与仪器分析法并用的标准测试法,继而以仪器分析(色谱法)为标准的纯度测试方法等变

化历程。

(2) 杂质,即溶剂不溶物含量,多为区别于产品的副产物、未反应完全的原料或不溶于溶剂的其他杂质。如促进剂MBTS中游离的促进剂MBT、促进剂CBS中的甲醇不溶物、促进剂DCBS中的环己烷不溶物等均被列入检测项目。

(3) 游离胺含量。次磺酰胺类促进剂的游离胺含量影响产品的稳定性、气味以及应用性能等,因此受到生产企业和下游用户的重视。如次磺酰胺类促进剂的游离胺含量偏高,将促进不溶性硫黄的降解和迁移而造成喷霜风险等,因此次磺酰胺类促进剂的游离胺含量被列入修订后标准的检测项目。

(4) 筛余物。筛余物表征产品的细度,关联到橡胶助剂在应用中的分散性。根据客户要求,产品细度除通用大品种的150 μm外,部分产品细度增加了63 μm等多个等级,尤其对高熔点的锌盐类促进剂,其高细度更受到用户关注。

(5) 根据用户需求,产品形态也有增加,橡胶助剂不再是单纯的粉末产品,颗粒、油粉、母胶粒等因为产品的防尘性和流动性优于粉末,受到越来越多客户的青睐,市场占比也越来越高。随着多形态产品的出现,部分标准也将加工型产品质量兼顾到标准项目中。如GB/T 31332—2014将硫化促进剂CBS的油粉与颗粒产品都列入其中。

2 检测方法变化

随着仪器分析的普及和检测水平的提高,色谱分析技术得到广泛应用,无论是在橡胶助剂生产过程控制还是质量分析控制方面,都起到了重要的定性定量分析的作用。橡胶助剂生产企业与用户不断开发出各种橡胶助剂纯度的色谱检测方法。

同时,在标准制修订方面纯度检测方法逐渐与国际标准接轨。如美国材料与试验协会(ASTM)标准、日本工业标准(JIS)、国际标准化组织(ISO)标准等对对苯二胺类防老剂、次磺酰胺类和噻唑类促进剂的纯度检测都规定采用气相色谱分析法或高效液相色谱分析法。

基于以上原因,纯度不仅作为重要的质量指标列入了标准检测项目,而且逐渐从最初的化学滴定法过渡到了色谱法(气相色谱法、液相色谱法等)。色谱法在不同橡胶助剂检测中分为面积归一法、外

标法和内标法。但因统一标准物的制取与确定等问题仍有待完善,目前以面积归一法居多。

色谱法纯度分析对假冒伪劣产品的识别,相比以熔点、软化点或结晶点评价产品质量更为科学准确^[9-11]。如典型的液相色谱法用于防老剂TMQ中二、三、四聚体有效成分的测定,不仅能得到有效成分的不同聚体组分的含量,同时对样品也做了定性^[12]。

更加科学、严谨、完善的产品标准起到了规范市场的作用,更有助于橡胶助剂行业的健康发展。

3 技术指标和品种的变化

3.1 指标要求提升

随着橡胶助剂生产工艺的成熟和技术的不断改进,橡胶助剂质量不同程度得到提升。技术指标也随标准的更新有所提高。在标准制修订时技术指标要求中纯度、初熔点提高,灰分、加热减量降低的案例不在少数。例如,促进剂CBS标准修订后,初熔点、纯度提高,灰分、甲醇不溶物降低;防焦剂CTP标准修订后纯度由原标准的96%提高到97%等。

3.2 质量等级和规格变化

简化不必要的等级区分,多数助剂标准不再以某些技术指标的微小梯度设立等级。如常用的促进剂MBT,MBTS,CBS,TBBS等由原来的合格品、一级品、优级品3个等级逐渐修订为1个合格等级,且指标均高于原合格品的技术指标。在产品规格上,视其必要性,按形态分为粉末、油粉、颗粒等对应的技术指标。变化后的助剂质量等级和规格更具实用性。

以常用的促进剂CBS为例,1991—2004年其相关的行业标准和国家标准分别见表2—4。

从表2—4可以看出,不同版本标准的技术要求中项目与指标变化较大,GB/T 31332—2014中促进剂CBS粉末产品的初熔点已提升至HG/T 2096—2006一等品水平,甲醇不溶物也由HG/T 2096—2006合格品的0.80%降至0.50%。

3.3 产品绿色化

随着橡胶助剂绿色化产品的推进,促进剂如MPTD,ZDBP,ZEHBP,ZDIBC以及橡胶防老剂ZMMBI等环保型助剂的行业标准制定实施,同时部分被限制和淘汰的橡胶助剂产品将逐渐被替

表2 HG/T 2096—1991《硫化促进剂CBS》的技术要求

项 目	优等品	一等品	合格品
外观(目测)	灰白色或淡黄色粉末		
初熔点/℃	≥99.0	≥98.0	≥96.0
加热减量/%	≤0.20	≤0.30	≤0.50
灰分/%	≤0.20	≤0.30	≤0.40
筛余物(150 μm)/%	0	≤0.05	≤0.10

表3 HG/T 2096—2006《硫化促进剂CBS》的技术要求

项 目	优等品	一等品	合格品
外观	灰白色、淡黄色粉末或颗粒		
初熔点/℃	≥99.0	≥98.0	≥97.0
加热减量的质量分数/%	≤0.20	≤0.30	≤0.50
灰分的质量分数/%	≤0.20	≤0.30	≤0.40
筛余物的质量分数/%	0	≤0.05	≤0.10
甲苯不溶物的质量分数/%	≤0.50	≤0.50	≤0.80
纯度 ¹⁾ 的质量分数/%	≥97.0		≥95.0
游离胺 ¹⁾ 的质量分数/%	≤0.50		

注:1)根据用户要求检验项目。

表4 GB/T 31332—2014《硫化促进剂CBS》的技术要求

项 目	粉末	油粉 ²⁾	颗粒
外观	灰白色至淡黄色粉末或粒状		
初熔点/℃	≥98.0	≥97.0	≥97.0
加热减量/%	≤0.40	≤0.50	≤0.40
灰分/%	≤0.30	≤0.30	≤0.30
筛余物(150 μm)/%	≤0.10	≤0.10	
甲醇不溶物/%	≤0.50	≤0.50	≤0.50
游离胺 ¹⁾ /%	≤0.50	≤0.50	≤0.50
纯度 ¹⁾ /(滴定法、HPLC法)	≥96.5	≥95.0	≥96.0

注:1)根据用户要求检验项目;2)仅适用于油含量≤2%的产品。

代,相应的标准也不再列入制修订计划,如硫化促进剂NOBS和TMTD、防老剂BLE和PAN等。

3.4 小品种与加工助剂推广

近年来,随着小品种助剂、绿色环保助剂、多功能复合助剂以及多品种母胶粒产品的开发、生产和应用,其对应标准也在不断地制定和实施,为橡胶助剂标准领域填补多项空白。

4 在用橡胶助剂标准

橡胶助剂标准检测指标的设立趋于能充分体现橡胶助剂质量,同时兼顾用户关注的检测项目,检测方法也更加科学客观。标准的先进性紧紧引领和依托橡胶助剂质量的提升,标准的实用性更强。

目前在用的促进剂、防焦剂、防老剂和硫黄标准见表5。

表5 在用的促进剂、防焦剂、防老剂和硫黄标准

标准编号	标准名称	发布部门
GB/T 8829—2006	硫化促进剂NOBS	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 21840—2008	硫化促进剂TBBS	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 11407—2013	硫化促进剂2-巯基苯并噻唑(MBT)	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 11408—2013	硫化促进剂二硫化二苯并噻唑(MBTS)	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 31332—2014	硫化促进剂N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 24801—2019	防焦剂N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP)	国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会
HG/T 2334—2007	硫化促进剂TMTD	国家发展和改革委员会
HG/T 4140—2010	硫化促进剂DCBS	工业和信息化部
HG/T 2342—2010	硫化促进剂DPG	工业和信息化部
HG/T 4234—2011	硫化促进剂TBzTD	工业和信息化部
HG/T 2343—2012	硫化促进剂ETU	工业和信息化部
HG/T 5257—2017	硫化促进剂N-叔丁基-双(2-苯并噻唑)次磺酰胺(TBSI)	工业和信息化部
HG/T 2344—2012	硫化促进剂TETD	工业和信息化部
HG/T 4391—2012	硫化促进剂ZDMC	工业和信息化部
HG/T 4614—2014	硫化促进剂TDEC	工业和信息化部
HG/T 4780—2014	硫化促进剂2-巯基苯并噻唑锌(ZMBT)	工业和信息化部
HG/T 4781—2014	硫化促进剂二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZDBC)	工业和信息化部
HG/T 4782—2014	硫化促进剂二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDEC)	工业和信息化部
HG/T 4779—2014	硫化促进剂六硫化双五亚甲基秋兰姆(DPTH)	工业和信息化部
HG/T 4890—2016	硫化促进剂一硫化四甲基秋兰姆(TMTM)	工业和信息化部
HG/T 4891—2016	硫化促进剂二苯基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)	工业和信息化部
HG/T 5260—2017	硫化促进剂二硫化四异丁基秋兰姆(TIBTD)	工业和信息化部
HG/T 5463—2018	硫化促进剂3-甲基四氢噻唑-2-硫酮(MTT)	工业和信息化部
HG/T 5833—2021	硫化促进剂N,N'-二苯基秋兰姆二硫化物(MPTD)	工业和信息化部
HG/T 5834—2021	硫化促进剂双(O,O'-二丁基二硫代磷酸)锌(ZDBP)	工业和信息化部
HG/T 5835—2021	硫化促进剂双[O-丁基-O-(2-乙基己基)二硫代磷酸]锌(ZEHBP)	工业和信息化部
GB/T 8827—2006	防老剂PAN(防老剂甲)	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 21841—2008	防老剂6PPD(4020)	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 8826—2011	橡胶防老剂TMQ	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 8828—2003	防老剂4010NA(IPPd)	国家质量监督检验检疫总局
HG/T 2862—1997	防老剂BLE	化学工业部技术监督司
HG/T 4233—2011	防老剂DTPD(3100)	工业和信息化部
HG/T 4896—2016	橡胶防老剂N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺(8PPD)	工业和信息化部
HG/T 4895—2016	橡胶防老剂N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺和2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物复配物(8PPD/TMQ)	工业和信息化部
HG/T 4897—2016	橡胶防老剂N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺(77PD)	工业和信息化部
HG/T 4898—2016	橡胶防老剂N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基对苯二胺和N-1,4-二甲基戊基-N'-苯基对苯二胺复配物(6PPD/7PPD)	工业和信息化部
HG/T 5075—2016	橡胶防老剂N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基对苯二胺(7PPD)	工业和信息化部
HG/T 5083—2016	橡胶防老剂2,4,6-三(N-1,4-二甲基戊基-对苯二氨基)-1,3,5-三嗪	工业和信息化部
HG/T 5258—2017	橡胶防老剂N,N-双(1-甲基丙基)对苯二胺	工业和信息化部
HG/T 5261—2017	橡胶防老剂2-巯基-4(或5)-甲基苯并咪唑(MMBI)	工业和信息化部
HG/T 5262—2017	橡胶防老剂2-巯基苯并咪唑(MBI)	工业和信息化部
HG/T 4389—2012	硫化剂DTDM	工业和信息化部
HG/T 5464—2018	硫化剂1,1'-二硫代双己内酰胺(CLD)	工业和信息化部
GB/T 18952—2017	橡胶配合剂 硫磺及试验方法	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 11409—2008	橡胶防老剂、硫化促进剂 试验方法	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 20646—2006	橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂试验方法	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 21184—2007	橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂 试验方法	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 21871—2017	橡胶配合剂 符号及缩略语	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会
GB/T 33078—2016	橡胶防老剂的测定气相色谱-质谱法	国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会

5 结语

每个橡胶助剂标准应用时段不同,标龄不一,但均在不同实施阶段起到了引领行业发展、引导市场有序竞争、规范和提高橡胶助剂质量的作用。标准的变化和进步折射出橡胶助剂行业在技术和质量上的进步。

此外,橡胶助剂标准的变化还体现出某些技术指标达到甚至超过国际标准;指标项目的设定及检测方法与国际标准接轨,使标准更具先进性。先进标准的实施促进了橡胶助剂行业技术的进步,提高了我国橡胶助剂产品在国际市场的竞争力。

标准的变化依据国家标准化政策的指导、检测手段、产品质量及市场要求的提升,而标准的应用又推动了橡胶助剂技术和质量的进步,二者相互促进,协同发展。

致谢: 本文在写作过程中得到了全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会化学助剂分技术委员会安方秘书长的帮助和支持,在此表示感谢!

参考文献:

[1] 杜建国. 橡胶助剂标准与分析测试技术现状和进展[J]. 橡胶科技

市场,2009,7(14):13-15.

[2] 范秀莉. 我国橡胶助剂国家标准和行业标准现状[J]. 橡胶科技市场,2011,9(7):8-10.

[3] 范秀莉. 橡胶助剂“十二五”技术标准体系概述[J]. 橡胶科技,2014,12(2):13-17.

[4] 刘毓民. 我国橡胶助剂国家标准和行业标准技术水平探析[J]. 中国石油和化工标准与质量,2018,38(8):3-5.

[5] 杨建高. 烷基苯酚二硫化物团体标准的解读[J]. 橡胶科技,2021,19(1):42-45.

[6] 朱晓,徐丽红,牟守勇. 绿色产品的评价标准及其在轮胎产品中的应用[J]. 橡胶科技,2020,18(11):651-654.

[7] 倪淑杰,马秀菊,徐艺,等. 国家标准《轮胎中限用物质的限量要求》解读[J]. 橡胶科技,2020,18(9):530-532.

[8] 杨建高. 两项橡胶助剂团体标准正式实施[J]. 橡胶科技,2020,18(3):149.

[9] 何重辉,王正萍,王红,等. 国际整车厂家对轮胎气味的验收标准及应对研究[C]. “科迈杯”第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集. 2016:420-423.

[10] 刘雪姣,温劭,吴爱芹,等. 顶空气相色谱-质谱联用定性定量分析橡胶硫化烟成分[J]. 橡胶工业,2022,69(4):308-312.

[11] 徐艳林,陈绪飞,高明. 高效液相色谱法测定橡胶塑解剂DBD的含量[J]. 橡胶工业,2018,65(3):344-345.

[12] 杨柳,刘新群,周志诚. 气相色谱/质谱联用测定硫化胶中的防老剂含量[J]. 橡胶工业,2011,58(9):565-567.

收稿日期:2022-09-11

Development of Rubber Additive Standard

SONG Kuijing¹, HU Hao²

(1. Tangyin Yongxin Chemistry Co., Ltd, Anyang 456150, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The development of national and industrial standards of rubber additives was introduced. The changes in the testing items, testing methods, technical indicators, quality grades and specifications in the revision of the standards were mainly analyzed. In addition, the changes driven by the promotion of environmentally-friendly products, specialty varieties and processing additives were also discussed. In general, the changes in the standards of rubber additives reflected the progress in technology and quality of the rubber additives industry.

Key words: rubber additive; standard; test item; test method

Cariflex公司计划在新加坡建设世界最大聚异戊二烯胶乳工厂

Cariflex公司计划在新加坡裕廊岛建设世界最大、也是该国首个聚异戊二烯胶乳工厂。该项目投资超过3.5亿美元,分两期建设,预计于2024年年底投产,届时将使该公司的聚异戊二烯胶乳产

能提高50%以上。

Cariflex公司表示,这是公司有史以来投资最大的产能扩张项目,将使公司更贴近制造手术手套、避孕套、其他医疗及消费产品的东南亚客户,同时满足全球对医疗和消费乳胶制品的需求。

(朱永康)