

常用橡胶二元并用体系胶种的鉴定

倪淑杰,马秀菊,闫福江,许秋焕

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)、NR/丁苯橡胶(SBR)和BR/SBR二元并用体系胶种的鉴定。结果表明:红外光谱仪和裂解气相色谱仪能够用于3种并用胶种的定性和定量分析,裂解气相色谱仪定量的准确性较高;热重分析不能用于SBR/BR并用体系胶种的分析,但能够准确分析含胶量,将3种方法相结合能较好地完成并用胶的含胶量和胶种的分析。

关键词:并用体系;胶种鉴定;红外光谱;裂解气相色谱;热重分析

中图分类号:TQ332;TQ333.1/.2;TQ330.7⁺2 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2017)01-0046-04

胶种并用是改善橡胶制品性能的一种重要手段,因此并用胶种的剖析备受业内人士的关注。常规的化学分析方法很难满足胶种分析的要求,通常需要借助化学分析仪器,如红外光谱仪^[1-3]和裂解气相色谱仪^[4]。

本工作对轮胎生产常用的天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)二元并用体系的胶种鉴定进行研究,对红外光谱(IR)法、裂解气相色谱(PGC)法、热重(TG)分析法3种分析手段进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料和试剂

NR、BR、SBR和炭黑均为轮胎生产常用原材料;丙酮、三氯甲烷、乙醇和甲苯均为分析纯,市售。

1.2 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,大连市中泰橡胶机械有限公司产品;XLB-Q型硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;IS10型红外光谱仪,美国赛默飞世尔公司产品;GC2010Plus-PY3030D型裂解气相色谱仪,日本岛津公司产品;TGA/DSC1型热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.3 并用胶料的制备

分别配制不同并用比(100/0,90/10,80/20,70/30,60/40,50/50,40/60,30/70,20/80,

10/90,0/100)的NR/BR,NR/SBR,BR/SBR二元并用体系橡胶,进行混炼和硫化,得到所需试样。将硫化好的试样剪成约1 mm³的碎块,取2~3 g试样用滤纸包好置于索氏抽提器虹吸杯中,加入一定量丙酮/三氯甲烷混合液(体积比为1:1),加热抽提8 h,有SBR的再用乙醇/甲苯混合液(体积比为7:3)抽提8 h(虹吸杯内溶剂无色),取出试样置于(100±2)℃恒温烘箱中加热1~2 h,将溶剂挥发干净。

1.4 测试分析

1.4.1 IR

称取0.2 g抽提后干燥试样,放入玻璃试管底部,将其置于酒精灯外焰高温区,使试样迅速热解,尽可能减少炭化,当热解物冷凝于试管冷端时,继续加热至热解基本结束为止;然后将试管从火焰移开,用毛细管取一定量热解物于抛光盐片(溴化钾片)上,制成均匀样品;用红外光谱仪在4 000~400 cm⁻¹范围内扫描,记录样品红外光谱图,根据各物质的吸光度比值进行定性和定量分析。

1.4.2 PGC

取5 mg抽提过的试样在600℃下裂解0.1 min,然后按照40℃保持5 min,以10℃·min⁻¹速率升温至280℃,保持6 min程序进行测试分析,以各物质峰高的比值进行分析,建立相应的标准曲线。

1.4.3 TG

准确称量约10 mg未抽提的试样,热重分析仪测试条件:起始温度为25℃,以20℃·min⁻¹升温

作者简介:倪淑杰(1972—),女,山东莱阳人,三角轮胎股份有限公司高级工程师,学士,从事轮胎生产用材料的测试研究工作。

速率升至550 ℃,保持10 min,氮气气氛,流量为40 mL · min⁻¹。对TG曲线进行一阶微分处理。

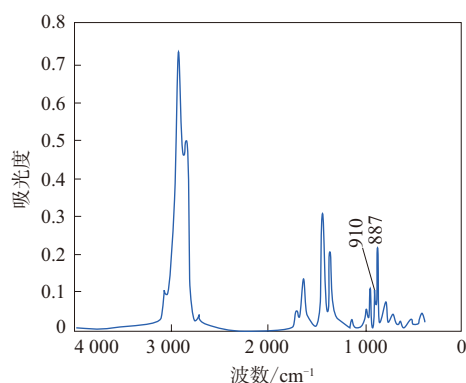
2 结果与讨论

2.1 IR分析

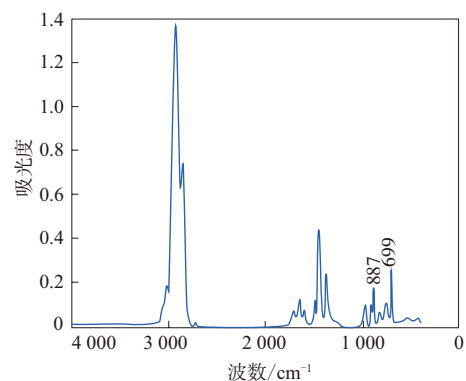
并用胶的IR分析谱如图1所示。由图1可见, 887 cm⁻¹附近为NR的特征峰, 910 cm⁻¹附近为BR的二烯1,2加成特征峰, 699 cm⁻¹附近为SBR取

代苯的伸缩振动峰。

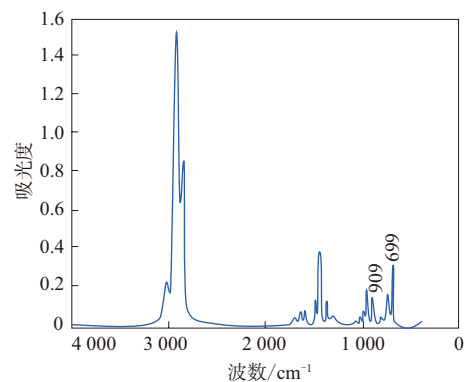
分别以NR/BR, NR/SBR和SBR/BR定量峰吸光度比值 A_{887}/A_{910} , A_{887}/A_{699} 和 A_{699}/A_{910} 计算橡胶并用比。3个二元并用体系测试分析曲线如图2所示。由图2得到线性方程及相关因数(R)如下: NR/BR, $y = 3.33x + 0.1564$, $R = 0.9898$; NR/SBR, $y = 7.0234x^2 - 3.2x + 0.6357$, $R = 0.9777$; SBR/BR, $y = 2.5x + 0.5273$, $R = 0.9913$ 。



(a) NR/BR并用比50/50

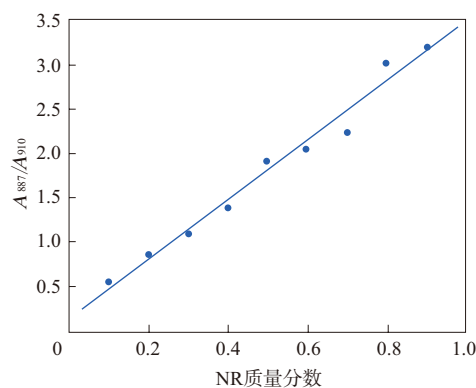


(b) NR/SBR并用比50/50

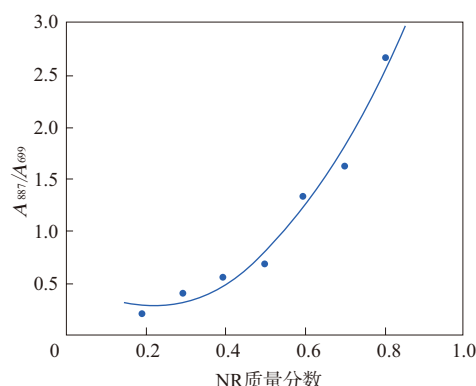


(c) SBR/BR并用比50/50

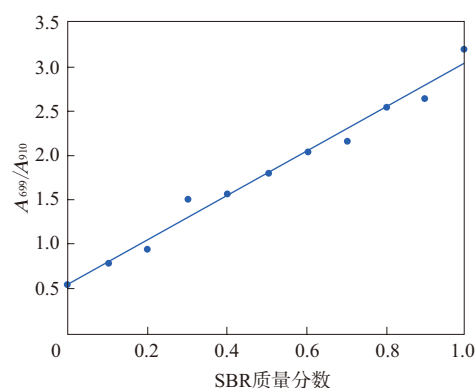
图1 3种并用胶IR分析谱



(a) NR/BR并用



(b) NR/SBR并用



(c) SBR/BR并用

图2 IR分析得到的并用比曲线

从图2可以看出:NR/BR和SBR/BR并用体系吸光度比与含量呈较好的线性关系,可依据线性方程对未知样品进行并用比的定量分析;NR/SBR并用体系测试数据线性不好,只可作为定量分析的参考。

2.2 PGC分析

NR, BR和SBR的PGC特征谱如图3所示。对二元体系的测试数据进行分析发现,随并用胶比例的变化相应峰高也变化,并且峰高与用量之间存在较好的线性关系,3个二元并用体系相应的分析曲线如图4所示。其中

$$R_{NR} = \frac{L_1}{L_1 + L_2} \times 100\%$$

$$R'_{NR} = \frac{L_1}{L_1 + L_3} \times 100\%$$

$$R_{SBR} = \frac{L_2}{L_2 + L_3} \times 100\%$$

式中, L_1 为NR的PGC特征谱中异戊二烯峰高, L_2 为BR的PGC特征谱中丁二烯峰高, L_3 为SBR的PGC特征谱中苯乙烯峰高。

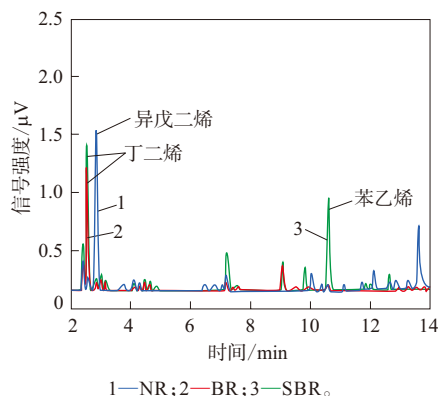


图3 NR, BR和SBR的PGC特征谱

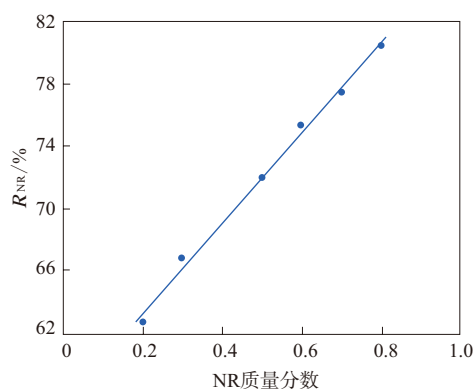
分析曲线线性方程如下:NR/BR, $y = 31x + 36.96$, $R = 0.994$; NR/SBR, $y = 29x + 57.49$, $R = 0.993$; SBR/BR, $y = 89x + 17.01$, $R = 0.991$ 。

利用所建立的线性方程对二元并用样品进行分析,并将分析结果与配方用量进行对照。结果表明,PGC分析方法能够很好地进行胶种定性分析,在定量分析方面可较准确地分析二元体系。

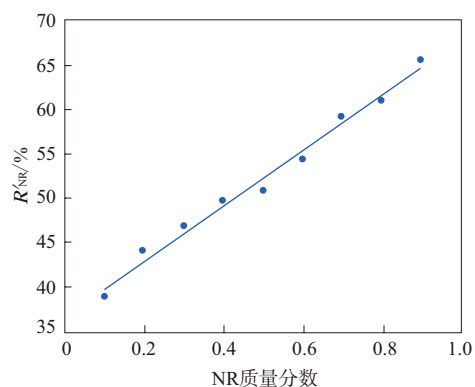
2.3 TG分析

2.3.1 NR/BR并用胶

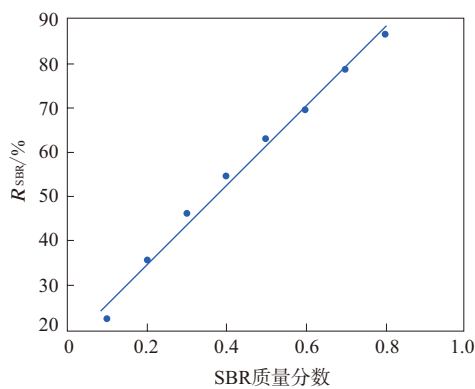
NR/BR并用胶的TG分析谱如图5所示。由图5可以看出:NR/BR并用体系中NR最大裂解速



(a) NR/BR并用



(b) NR/SBR并用



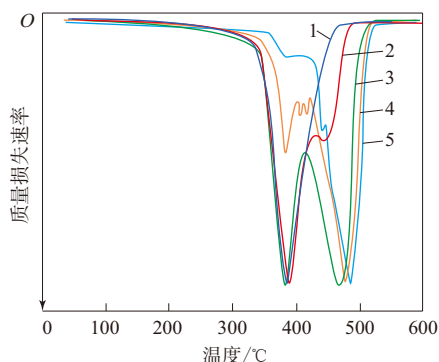
(c) SBR/BR并用

图4 PGC分析得到的胶料并用比曲线

率温度在370~380℃,BR在480℃附近;随着BR用量的增大,BR的分解速率峰逐渐明显,NR/BR并用比为50/50的并用胶有两个明显裂解速率峰。可对照不同并用比曲线判断NR/BR未知样品的并用比。

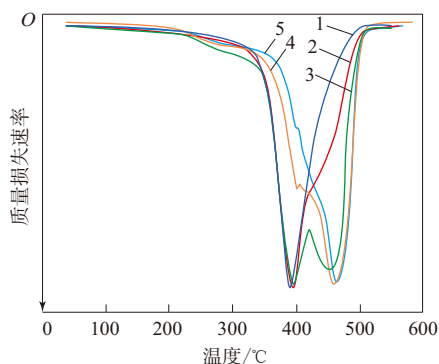
2.3.2 NR/SBR并用胶

NR/SBR并用胶的TG分析谱如图6所示。由图6可以看出:NR/SBR并用体系中NR最大裂解速



NR质量分数:1—1;2—0.8;3—0.5;4—0.3;5—0。

图5 NR/BR并用胶的TG分析谱



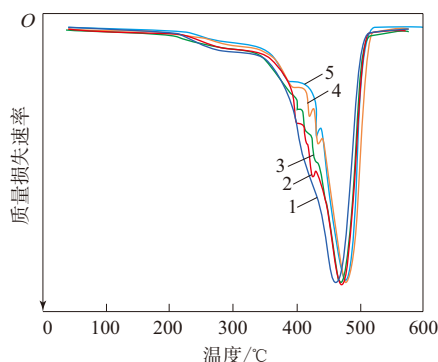
NR质量分数:1—1;2—0.8;3—0.5;4—0.2;5—0。

图6 NR/SBR并用胶的TG分析谱

率温度出现在370~380℃,SBR在460℃附近;随着SBR用量的增大,SBR的分解速率峰逐渐明显,NR/SBR并用比为50/50的并用胶有两个明显裂解速率峰。可对照不同并用比曲线判断NR/SBR未知样品的并用比。

2.3.3 SBR/BR并用胶

SBR/BR并用胶的TG分析谱如图7所示。由图7可以看出:SBR/BR并用体系中SBR最大裂解速率温度在460℃附近,BR在480℃附近;随着BR



SBR质量分数:1—1;2—0.8;3—0.5;4—0.2;5—0。

图7 SBR/BR并用胶的TG分析谱

用量的增大,最大分解速率峰逐渐由460℃附近移向480℃。可辅助对照不同并用比曲线判断SBR/BR未知样品的并用比。

3 结论

红外光谱法和裂解气相色谱法能够用于NR/BR,NR/SBR和SBR/BR并用胶种的定性和定量分析,裂解气相色谱法定量的准确性较高且样品处理更方便。热重分析法不能用于SBR/BR并用体系的胶种分析,但能够准确分析出胶料中的含胶量。将三者相结合能较好地完成胶料中的含胶量和胶种的鉴定。

参考文献:

- [1] GB/T 7764—2001,橡胶鉴定红外光谱法[S].
- [2] 闫福江,郭鹤莹,倪淑杰. SBR/BR并用体系的胶种鉴定[J]. 轮胎工业,2007,27(5):317-318.
- [3] 王锐兰,黄国波,应晓青,等. 红外光谱法鉴定并用橡胶成分[J]. 浙江化工,2009,40(7):29-32.
- [4] 周乃东. 橡胶聚合物的鉴定 裂解气相色谱法[J]. 中国石油和化工标准与质量,2007,27(1):33-38.

第19届中国轮胎技术研讨会论文

一种轮胎胎侧专用胶料

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

由双钱集团(江苏)轮胎有限公司申请的专利(公开号 CN 106046444A,公开日期 2016-10-26)“一种轮胎胎侧专用胶料”,涉及一种轮胎胎侧专用胶料,其配方组分(质量份)为:天然橡胶 45~55,顺丁橡胶 45~55,炭黑N330 40~50,

氧化锌 2~5,硬脂酸 1~3,防护蜡 1~2,防老剂 4~5,树脂C₅-F 1~3,石蜡油 3~5,防焦剂CTP 0.1~0.14,硫黄 0.6~1.5,促进剂NS 0.8~1.8。与传统配方相比,本发明轮胎胎侧专用胶料主要是通过调整硫黄和促进剂NS的合适比例范围,进而提高轮胎胎侧的耐老化性能。

(本刊编辑部 李静萍)