

酸消化法测定与高不饱和橡胶并用的低不饱和橡胶

戴美英

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 采用严格控制的酸消化法有选择性地消化高不饱和橡胶,再借助裂解气相色谱法或红外光谱法和热裂解法对并用胶中的低不饱和橡胶进行定性、定量测定。采用此方法可以在 EPDM 和 IIR 并用比例低于 20% 时鉴定出它的存在,并精确测定出其含量。

关键词 酸消化法,裂解气相色谱法,红外光谱法,热裂解法,EPDM,IIR

为使橡胶制品满足各种苛刻使用条件的要求,在高不饱和橡胶中掺用目前配方研究中常用的 EPDM 和 IIR 等部分低不饱和橡胶是十分有效的方法之一。在对未知硫化胶的剖析中,与高不饱和橡胶并用的低不饱和橡胶的定性、定量测定是经常会遇到的课题,通常可以采用裂解气相色谱法或红外光谱法进行并用胶的定性、定量分析。但对并用 EPDM 和 IIR 等低不饱和橡胶而言,采用裂解气相色谱法时,谱图中 EPDM 并不能产生碳氢化合物的特征谱峰;采用红外光谱法时,要求比例低的胶种并用比例不低于 20%,特别是并用了 EPDM 且并用比例又较低时,鉴定尤为困难。据报道,可采用铬酸消化法进行测定,但该方法正处在模拟标准草案阶段,对消化条件未作严格规定,方法很不完善,操作繁琐。为此,我们对消化条件进行了系统比较,提出定性、定量测定与高不饱和橡胶并用的低不饱和橡胶的切实可行方法。

1 实验

1.1 试验原理

在一定条件下高不饱和橡胶会被硫酸与

铬酸的混合酸所降解,残留的低不饱和橡胶可以用裂解气相色谱法或红外光谱法结合热裂解法进行定性、定量测定。

1.2 试剂和溶液

丙酮,二氯甲烷,实验室级

硫酸与铬酸混合消化液:将 200g 三氧化铬 (CrO_3)溶于 500mL 水中,小心地边搅拌边加入 150mL 硫酸(密度为 $1.84\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$),冷却至室温。

1.3 仪器

气相色谱仪或红外光谱仪;磁力恒温搅拌器,温度可控制在 $(45\pm 2)^\circ\text{C}$;不锈钢网,孔径为 45 μm ;管式炉及控温装置,可控制温度在 $(550\pm 25)^\circ\text{C}$;电热板。

1.4 分析步骤

(1)称取 0.5~1g 磨细的硫化胶试样(精确至 0.0001g)。若是未硫化胶,试验前应先将其硫化

(2)将试样放在 150mL 烧杯中,加 50mL 丙酮,在电热板上煮沸 1min,然后倾出丙酮,稍稍加热烧杯中内容物,直至没有丙酮气味

(3)加入 50mL 硫酸与铬酸混合消化液,把烧杯放在磁力恒温搅拌器上,在 $(45\pm 2)^\circ\text{C}$ 下消化 2h(注意不应让丙酮留在烧杯中,若把酸混合消化液加到丙酮中会引起剧烈反

应)。

(4)把溶液连同内容物倒在孔径 45 μ m 的不锈钢网上过滤,先用热水充分洗涤残渣,然后再用丙酮洗涤直至基本无黄色。

(5)假若有残渣,按步骤 (8)继续进行。若没有残渣,说明试样中没有 IIR,但并不说明没有 EPDM。

(6)按步骤 (1)称取试样,按步骤 (2)处理试样。加入 30mL 硫酸与铬酸混合消化液和 20mL 蒸馏水,把烧杯放在磁力恒温搅拌器上,在 (45 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C 下消化 3h,然后按步骤 (4)进行。

(7)若在不锈钢网上仍没有残渣,说明试样中也没有 EPDM 存在。试验到此结束。若有残渣,则按步骤 (8)继续进行。

(8)将步骤 (5)或 (7)所得残渣收集在 200mL 烧杯中,把丙酮蒸发后加 100mL 二氯甲烷,在高于 300 $^{\circ}$ C 的电热板上将溶液蒸发至 30mL。

(9)用孔径为 45 μ m 的不锈钢网过滤,滤液收集在 50mL 烧杯中。

(10)缓慢加热,将二氯甲烷溶液蒸发至大约 5—10mL,接着按 GB7764—87 进行饱和橡胶的红外鉴定,或直接将步骤 (5)或 (7)所得残渣按 GB6028—85 进行饱和橡胶气相色谱分析。

(11)若需定量测定饱和橡胶含量,则重复步骤 (1) — (7)操作,然后将 (5)或 (7)所得残渣置于 105 $^{\circ}$ C 烘箱中烘 1h,取出放入干燥器中,冷却至室温 (约 30min),称量。再按 GB/T13249—91 通氮气 30min 裂解后称量。根据裂解减量计算饱和橡胶在原试样中的质量百分含量。

2 结果与讨论

2.1 试样制备的影响

由于磨细的硫化胶粉颗粒小,比表面积大,在与酸消化液的反应中,只要控制好消化液的浓度、反应温度和时间就能达到预期的

效果:把高不饱和和橡胶消化掉,保留低不饱和和橡胶。而硫化胶薄片试样,在与酸消化液反应时,其表面在一定的温度和时间内能与消化液起反应,但消化液很难渗透到胶的内层,延长反应时间或提高反应温度都有可能把低不饱和和橡胶也消化掉。表 1 列出了试样形状对测定结果的影响。

表 1 3 EPDM /SBR 试样形状对测定结果的影响

项 目	3 EPDM /SBR 试样			
试样形状	薄片状	磨细胶末	薄片状	磨细胶末
消化液浓度 (以铬酸计), %	25	25	25	15
消化时间, h	1.5	0.5	3.0	3.0
消化温度, $^{\circ}$ C	40 $\pm$ 2	40 $\pm$ 2	45 $\pm$ 2	45 $\pm$ 2
实测含胶率, %	57.20	8.19	45.92	33.84
理论含量, %	34.44	34.44	34.44	34.44

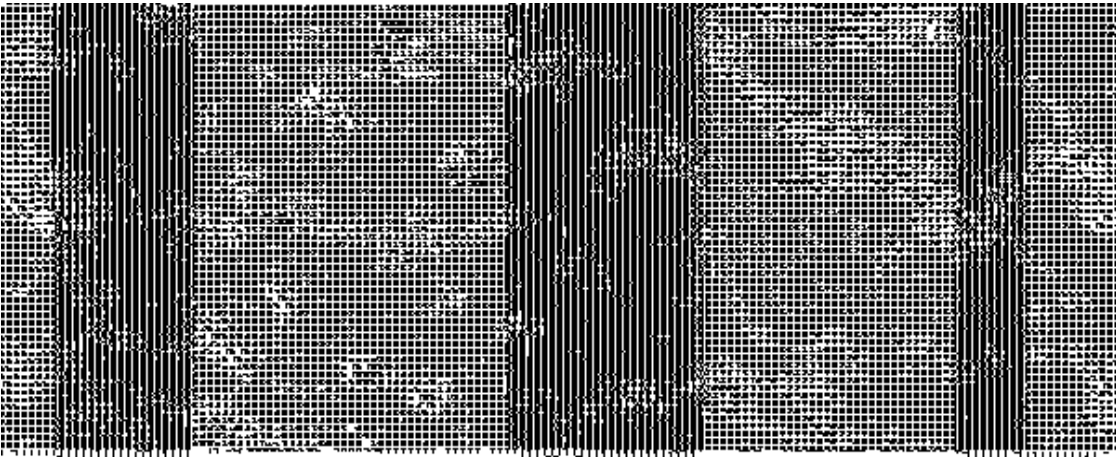
2.2 酸消化条件的确定

据国外文献报道^[1],在聚烯烃热塑性弹性体形态测定中采用硫酸与铬酸混合消化液作为 EPDM 的腐蚀剂,在 2% 浓度下通常仅要加热至 50—60 $^{\circ}$ C 即可将 EPDM 相腐蚀掉,而且可清楚看到 EPDM 在其中的形态分布,因此,采用硫酸和铬酸作为消化液时虽然对高不饱和和橡胶如 NR, BR, SBR 等有较好的消化效果,但对低不饱和和橡胶如 EPDM 和 IIR 并不是绝对不发生氧化腐蚀的,同时由于 EPDM 和 IIR 不饱和程度不同,因而它们被消化液消化的难易程度有所不同,消化条件也不完全相同。所以要保证让高不饱和和橡胶完全消化掉而低不饱和和橡胶不被消化,硫酸和铬酸混合消化液的浓度、消化的温度和时间是三个至关重要的因素。

先将 CIIR/NR 和 EPDM /SBR 的硫化胶片放在不同浓度的消化液中,在不同温度范围内经不同时间消化后将试样捞出,用蒸馏水洗涤后在光学显微镜下仔细观察胶片表面的形态,以大致确定合适的消化条件。当消化条件比较适宜时,可以观察到仅有高不饱

和橡胶相被腐蚀后留下的孔洞 而消化条件过于缓和时胶片表面仍很光滑 当消化条件过于苛刻时,会使低不饱和和高不饱和橡胶

同时被腐蚀掉,则胶片表面呈现明显的起伏不平(见附图)。



(1)消化正好 (2)未消化 (3)消化过度

附图 不同消化条件的消化效果照片

根据显微镜观察,可大致确定消化条件为:消化液浓度(以铬酸计) 15%— 25%;消化时间 1.5— 3h;消化温度 40— 45℃。由于 IIR和 EPDM的耐酸腐蚀性仍有差别,因此它们并用胶的消化条件仍会有所不同

为最终确定适宜的消化条件,选用 4种不同并用体系的硫化胶,根据显微镜观察的消化条件范围进行不同消化条件的试验,其结果见表 2

表 2 消化条件对测定结果的影响

项 目	试样编号							
	1#	1#	2#	3#	3#	3#	3#	4#
硫化胶并用体系	CIIR/NR	CIIR/NR	CIIR/NR	EPDM/SBR	EPDM/SBR	EPDM/SBR	EPDM/SBR	EPDM/SBR
并用比例	70/30	70/30	30/70	75/25	75/25	75/25	75/25	15/85
消化液浓度(以铬酸计),%	25	25	25	25	15	15	12.5	15
消化温度,℃	45± 2	45± 2	45± 2	45— 46	45± 2	45± 2	45± 2	45± 2
消化时间, h	1.5	2	2	0.5	2.5	3	2	3
实测含胶率, %	42.96	42.14	18.06	8.19	37.75	33.84	48.21	9.75
理论含胶率, %	42.82	42.82	17.75	34.44	34.44	34.44	34.44	8.85

从以上测定结果可以看出,对于含 IIR的并用胶体系,以消化液浓度为 25%(以铬酸计),消化温度为 (45± 2)℃,消化时间为 1.5— 2h为宜。对于含 EPDM的并用胶体

系,以消化液浓度为 15%,消化温度为 (45± 2)℃,消化时间为 3h为宜。按上述条件进行消化后,从所得的残渣中采用裂解气相色谱法可以鉴定出低不饱和橡胶的品种,再通过

管式炉在 550℃时通氮气裂解测定其含量

2.3 浸润剂的作用

试样在进行消化之前应滴加浸润剂,以避免试样浮在消化液表面。国外一般采用二辛基磺基琥珀酸钠饱和水溶液浸润试样,据调查国内无厂家生产,需要进口,且价格昂贵。实验证明,采用磁力恒温搅拌器不仅可以起到搅拌的作用,在整个消化过程中均匀地使试样和消化液充分接触,而且能准确地控制消化温度,保证消化过程的均匀进行。

2.4 筛网孔径的确定

通过实验确定选用 325目筛。这样可以防止在消化后洗涤试样残渣时小颗粒残渣的损失。选用不锈钢网材质的原因是可以直接折叠后放入管式炉中进行热裂解,免去将网上的残余物转移至瓷舟中进行裂解的步骤,并可避免转移时可能的损失。

2.5 低不饱和橡胶含量测定的精确度

将 1[#] 和 3[#] 试样进行重复测定试验,其结果见表 3

以上测定结果表明,硫酸和铬酸混合液消化法能够准确地测定低不饱和橡胶的含量,对 IIR而言,误差≤ 1%;对 EPDM而言,误差≤ 2%,是目前国内外较先进的测试方法。

3 结论

(1)采用严格控制铬酸和硫酸混合液的消化条件,结合裂解气相色谱法和热裂解法定性、定量地测定与高不饱和橡胶并用的低不饱和橡胶是可行的。

(2)对于含 IIR的并用体系,其最佳消化条件为:消化液浓度 25%;消化温度 (45± 2)℃;消化时间 1.5— 2h。对含 EPDM的并用体系,其最佳消化条件为:消化液浓度 15%;消化温度 (45± 2)℃;消化时间 3h。

表 3 低不饱和橡胶含量的测定

项 目	试样编号	
	1 [#]	3 [#]
消化条件		
消化液浓度, %	25	15
消化温度, °C	45± 2	45± 2
消化时间, h	1.5— 2	3
5次实测结果, %	41.57	35.29
	41.83	36.24
	41.97	33.84
	42.29	33.27
	42.14	33.33
平均值	41.96	34.34
标准偏差	0.2786	1.1828
偶然误差的误差范围		
95% 置信度	± 0.35	± 1.24
99% 置信度	± 0.57	± 1.95
理论含量, %	42.87	34.44

(3)采用该方法可以在 EPDM 或 IIR并用比例低于 20%时鉴定出它的存在,并精确测定出其含量。对 IIR而言,测定误差≤ 1%;对 EPDM而言,测定误差≤ 2%。

参考文献

1 Fitchman D R, Mencik Z. Morphology of injection—Molded polypropylene. J. Polym. Sci., 1973; 11: 951
收稿日期 1996-06-06

Determination of Low Unsaturated Rubber in Its Blend with High Unsaturated Rubber by Acid Digestion

Dai Meiyong
(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The high unsaturated rubber in the blend is digested selectively by the severe

acid digestion and the low unsaturated rubber in the blend is qualitatively and quantitatively determined by decomposition gas chromatography or infra-red spectroscopy and thermolysis. The presence of EPDM or IIR and their exact content can be determined by the said method when the proportion of EPDM or IIR is lower than 20% .

Keywords acid digestion, decomposition gas chromatography, infra-red spectroscopy, thermolysis, EPDM, IIR

2000年我国丁苯胶乳需求趋增

丁苯胶乳是以丁二烯、苯乙烯为主要单体共聚而成的高分子乳液产品的总称,是一类品种多、用途广的合成胶乳。目前,世界丁苯胶乳总年生产能力超过 210万 t,年消费量达 165万 t以上,年均需求增长率约为 2.5%—3%。

近 10年来,我国相继开发成功通用丁苯胶乳、低皂配方地毯及造纸用羧基丁苯胶乳、高固胶乳等生产工艺技术,并建成生产装置多套。目前,国内丁苯胶乳总年生产能力约 5.5万 t,1995年产量约 4.3万 t,当年消费量为 5.4万 t。

我国丁苯胶乳的主要消费领域是造纸、化纤地毯背衬和合成纤维帘子布浸渍等。我国现有大型地毯生产厂 50多家,设计年生产能力达 1.2亿 m²,近几年来产量在 8000万 m²上下。预计到 2000年,地毯档次将有较大提高,胶乳背衬地毯年产量按 4500万 m²计,需丁苯胶乳 3万 t。我国现有印刷涂料纸年生产能力已达 40万 t,建设中的苏州紫兴纸业公司年生产能力为 12万 t,预计 2000年全国印刷涂料纸总年生产能力将达 60万 t,按产量 40万 t计,约需丁苯胶乳 3.5万 t。我国现有帘子布生产厂约 30家,总年生产能力 17.7万 t,加上在建的生产装置,预计 2000年总年生产能力

将超过 20万 t,而化纤帘子布在国外市场看好,预计到 2000年产量可望达到 15万 t,需丁苯胶乳 1.4万 t。丁苯胶乳在粘合剂、建筑材料、印染、印刷油墨等方面的应用尚在开发中,目前丁苯胶乳作防水材料的应用已取得初步成果,预计到 2000年在新应用领域方面需求丁苯胶乳将达 1000t以上。

综上所述,预计到 2000年,全国对丁苯胶乳的需求量将达 8万 t以上。在产品类型上,将以羧基丁苯胶乳为主,约占需求总量的 70%以上。其余为丁吡胶乳、高苯乙烯胶乳和高固胶乳等。

(摘自《中国化工报》,1996,10,7)

分散剂 FS-200

分散剂 FS-200又名增塑剂 A,是一种脂肪油系增塑剂,为高级脂肪酸锌皂的混合物。它在 NR和 SR混炼过程中,可以改善橡胶的加工工艺,提高胶料的流动性和分散性,降低加工能耗,提高混炼效率,是一种复合型节能加工助剂。它还兼是物理塑解剂,用于 NR可以提高硫化胶的抗返原性和耐热性,其作用与 Struktol A50相当。它在 NR和 SR及其并用胶中的用量为 2—3份。

(本刊编辑部 残阳供稿)

启 事

本刊特聘顾维良、楼坚挺、郑维峰、王华、王金榜等五人为常务编委。

《橡胶工业》编委会

一九九六年十二月