

热裂解气相色谱法测定天然胶乳中的干胶含量

王超, 刘晓媛, 刘爱芹

(怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:研究热裂解气相色谱法测定天然胶乳中的干胶含量。试验结果表明,干胶含量与裂解主要产物峰面积呈现良好的线性关系,采用标准曲线法测定天然胶乳中的干胶含量,重复测定的相对标准偏差为0.14%,与国标法的平均相对误差为1.51%,定量分析结果准确,操作简便。

关键词:热裂解气相色谱;天然胶乳;干胶含量;标准曲线法

中图分类号:TQ331.2;O657.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)02-0115-03

天然胶乳具有优异的物理性能及良好的成膜性和弹性,广泛应用于浸渍制品、挤出制品和注模制品^[1],是我国国民经济和社会发展不可缺少的战略物资^[2]。干胶是天然胶乳的有效成分,其含量是鉴定胶乳品质的重要指标。在胶乳配料时,干胶含量是计算配合剂用量的主要依据。因此,干胶含量的测定对胶乳收购企业和制胶企业都具有重要意义。

目前,测定天然胶乳的干胶含量主要按照GB/T 8299—2008《浓缩天然胶乳干胶含量的测定》,其原理是加醋酸使天然胶乳沉降再烘干称量,该方法测定时间长,并且非胶固形物有可能包覆在干胶中一同沉降,产生测量误差。微波测胶法^[3]测定速度快,但干扰较多,故障率较高。裂解气相色谱法具有灵敏度高、选择性好、简便快捷等特点,近年来广泛应用于聚合物材料的鉴定和分析中,但未见其用于测定干胶含量的报道。本工作采用热裂解气相色谱法测定天然胶乳中的干胶含量。

1 实验

1.1 原料和试剂

纯天然橡胶标准物1[#]烟胶片(以下称标准胶),泰国产品;甲苯,分析纯,天津市博迪化工有限公司产品;去离子水,实验室自制。

1.2 试验仪器及条件

6890N型气相色谱仪,配置HP-1MS毛细管色

谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),美国安捷伦公司产品;JHP-5居里点裂解器,日本分析工业株式会社产品。

色谱条件:汽化温度 280 ℃;载气 高纯氮气;流速 1 mL·min⁻¹;分流比 100:1;柱温初温50 ℃保持2 min,以10 ℃·min⁻¹速率升温至280 ℃,保持5 min。

1.3 测试原理

相同的热裂解气相色谱条件下,样品进样量与裂解产物峰面积呈线性关系。采用外标法,称取不同质量的标准胶进行热裂解气相色谱测定,并绘制标准曲线,然后取天然胶乳样品进行裂解气相色谱测试,并将进样量和产物峰面积代入标准曲线方程,即可计算胶乳中的干胶含量。

1.4 样品制备

1.4.1 标准胶溶液

由于裂解气相法的进样量较小,因此采用先将标准物用甲苯溶解稀释,再用注射器定量取样的方法确保进样量准确。标准胶剪成2 mm×1 mm左右的颗粒,称取约0.5 g,置于100 mL试剂瓶中,加入约50 mL甲苯密封浸泡48 h,待标准胶完全溶解,称量溶液质量,并计算标准胶浓度。

1.4.2 待测胶乳溶液

待测胶乳同样用去离子水稀释100倍后进行取样。称取约1 g天然胶乳,置于250 mL试剂瓶中,加入约100 mL去离子水,超声波处理20 min使之分散均匀,称量溶液质量,并计算天然胶乳稀释浓度。

作者简介:王超(1982—),男,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料的分析检测工作。

1.5 测试步骤

1.5.1 标准胶溶液

用注射器分别准确量取5, 10, 13, 15, 18, 20, 23, 25, 35和50 μL 标准胶溶液滴于热铂片上, 置于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘15 min, 烘干甲苯后, 进行裂解气相色谱测试, 记录色谱图和裂解产物峰面积。根据配置的浓度计算每个标准胶的绝对进样量, 换算为 μg 。标准物溶液密度近似取甲苯密度 $0.866 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.5.2 待测胶乳稀释溶液

用注射器准确量取20 μL 稀释的天然胶乳溶液滴于热铂片中, 置于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘20 min, 烘干水分后, 进行裂解气相色谱测试, 记录色谱图和裂解产物峰面积。根据稀释的浓度计算量取的天然胶乳进样量, 换算为 μg 。胶乳稀释液密度近似取水的密度 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 天然橡胶裂解色谱分析

天然橡胶的主要成分为异戊二烯的聚合物^[3], 裂解产物主要为异戊二烯和1,4-二甲基-4-乙炔基环己烯, 裂解色谱如图1所示, 其中, 3.196 min处的峰是异戊二烯, 9.364 min处的峰是1,4-二甲基-4-乙炔基环己烯^[4]。

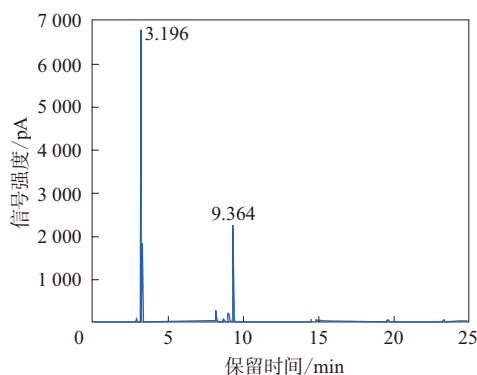


图1 天然橡胶裂解气相色谱

2.2 标准曲线的绘制

对10个标准胶样品进行裂解气相色谱测定, 分别计算3.196和9.364 min处的峰面积, 用Origin 6.10.52绘制标准曲线, 如图2所示。图2(a) 对应标准曲线方程A (3.196 min处): $y=36.7x+258.55$, 相关因数为0.9955; 图2(b) 对应标准曲

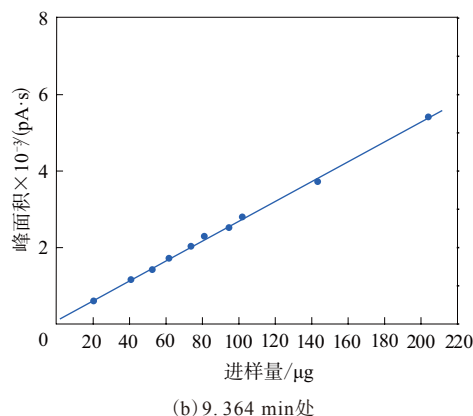
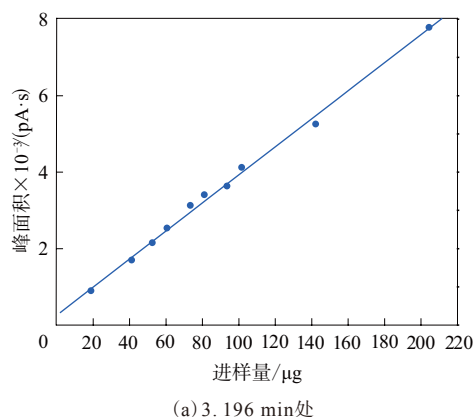


图2 裂解产物峰面积-进样量标准曲线

线方程B (9.364 min处): $y=25.95x+98.127$, 相关因数为0.9988。标准曲线线性关系均良好, 符合定量测定要求。标准曲线方程B的相关因数更接近于1, 因此采用该标准曲线进行定量计算。

2.3 干胶含量测定

对样品进行裂解气相色谱测定, 将测得的9.364 min处裂解产物峰面积代入标准曲线方程B, 求得稀释胶乳溶液中的干胶含量, 再乘以稀释倍数即可计算出天然胶乳中的干胶含量, 结果见表1。

从表1可以看出, 裂解气相色谱法测得的干胶含量与国标法接近, 平均相对误差为1.51%。

取1#待测胶乳重复测定5次, 胶乳中干胶质量分数测定结果分别为0.2938, 0.2945, 0.2912, 0.2931和0.2946, 相对标准偏差为0.14%。

3 结语

采用热裂解气相色谱法测定天然胶乳中的干

表1 热裂解气相色谱法与国标法测定干胶含量结果比较

样品 编号	热裂解气相色谱法			国标法测定 干胶质量分 数×10 ²	相对误 差/%
	进样量/μg	峰面积/ (pA·s)	干胶质量 分数×10 ²		
1 [#]	199.99	1 623.1	29.38	28.97	1.43
2 [#]	227.93	1 780.7	28.45	28.11	1.20
3 [#]	226.43	1 810.5	29.14	29.10	0.15
4 [#]	219.48	1 818.0	30.20	29.96	0.79
5 [#]	257.99	2 106.1	29.99	28.50	5.24
6 [#]	216.76	1 785.5	30.00	29.63	1.24
7 [#]	230.33	1 719.2	27.12	27.30	-0.65
8 [#]	206.62	1 705.4	29.98	29.57	1.37

胶含量,根据裂解主要产物峰面积与进样量的线性关系绘制标准曲线,可测定天然胶乳中的干胶

含量。该方法定量分析结果准确,操作简便,与国标法的平均相对误差为1.51%。

参考文献:

[1] 罗明超,廖小薛,赵艳芳,等.天然胶乳共混改性的研究进展[J].橡胶工业,2012,59(11):653-656.
[2] 杜亚光.我国天然橡胶产业发展成就与前景预测[J].中国橡胶,2009,25(6):21-23.
[3] 方林,李道庆,李海波,等.PH925A微波仪在胶乳干胶含量检测中的应用[J].河北农业科学,2008,12(6):171-172.
[4] 赵邦蓉,赵贵平,鲁小松.几种橡胶的热裂解质谱研究[J].质谱学报,1996,17(1):39-44.

收稿日期:2015-08-21



全球轮胎需求年均增速或逾4%

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

全球著名的产业市场研究咨询机构——美国弗利多尼亚(Freedonia)集团公司不久前发布了题为《世界轮胎》的研究报告,对全球轮胎产业现状进行概述并预测了未来发展趋势。报告指出,到2019年,全球轮胎需求将以年均4.1%的速率增长,达到30亿条;就市值而言,轮胎销售额预计年均增长7.1%,将达到2 580亿美元。

不过,轮胎需求的增长在某种程度上也会受到轮胎质量不断提升的制约,轮胎生产技术的进步和轮胎质量的提高无疑将使轮胎的替换率面临下降压力。

(1) 汽车产业占主导地位

未来几年,汽车产业仍将是轮胎的最大市场。一方面,发展中国家居民收入的增加将促使汽车保有量增长,进而激发对轮胎的需求;另一方面,民众收入水平的不断提升和经济活动的日益扩大也会增加汽车每年的平均行驶里程,加快轮胎的更换频率。

预计2019年,汽车轮胎将占到轮胎总需求量的一半以上,汽车轮胎的需求将增长到20亿条。西欧和北美仍是特别重要的汽车市场,占全球汽车市场总需求的40%。同时,替换胎的需求量也相当大。按类别看,摩托车轮胎和其他用途轮胎的需求增长速度将高于全球平均水平,至2019年将达到9.9亿条。

轮胎在机动车市场的销量大都集中在快速增长的发展中国家和地区。在那里,摩托车作为

汽车的低成本替代品而大量使用。其他用途的轮胎,如航空、拖拉机和工业车辆用轮胎的销量也将呈现稳步发展的态势。

(2) 亚太仍是最大需求地区

亚洲/太平洋地区拥有世界轮胎市场的最大份额。报告预计,一直到2019年该地区仍将是全球轮胎需求增长最快的地区。2014年占全球轮胎需求1/4的中国仍将是轮胎市场增长最快的国家之一。亚太地区的其他一些国家的轮胎需求量也会呈现快速增长态势,特别是印度、印尼、泰国和越南。然而,该地区的增长步伐将会受到日本经济萎缩的影响,日本目前是全球第四大轮胎市场。

发展中的非洲/中东地区和中南美地区的轮胎销量增长也将高于全球平均涨幅,尽管这些地区至2019年的轮胎销量还不及全球总销量的6%。

(3) 北美和西欧增速落后

报告预计,与发展中国家相反,北美和西欧两个地区的轮胎需求量增长速度到2019年将始终落后于全球平均水平。由于这两个地区的民众汽车拥有率已经非常之高,替换胎市场也已完全趋于成熟,再加上北美和西欧的汽车制造商已将他们的工厂迁移到发展中国家和地区,西欧的许多工厂近年来已经被永久关闭,限制了原配胎需求的增长。

东欧地区的轮胎需求增长率也将低于全球平均水平,但受汽车出口量增长带动,其轮胎需求增长状况明显好于西欧。

(摘自《中国化工报》,2015-12-17)