

热重分析法测定橡胶并用比

陈波宇, 顾 瑛, 陈 生, 王丹灵, 白 浩

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究热重(TG)分析法测定橡胶并用比。通过对天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和不同种类丁苯橡胶(SBR)进行TG分析, 得到不同样品用量NR、不同种类SBR以及BR和SBR与NR不同并用比并用胶的TG分析曲线, 提出面积法计算NR/SBR和NR/BR并用胶并用比的方法。结果表明该方法得到的并用胶并用比在两种橡胶用量接近时具有很高的准确性, 随着两种橡胶用量差的增大准确性有所下降。

关键词: 热重分析法; 橡胶并用比; 测定; 面积法

中图分类号: TQ330.7; O655.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)06-0395-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.06.0395



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)综合性能优良, 在橡胶制品生产中应用广泛, 但为了得到更好的低生热性能、抗湿滑性能和耐热老化性能, 常将NR与其他橡胶并用。橡胶并用是改善橡胶加工性能及橡胶制品质量的重要途径, 世界橡胶总消耗量中的75%是以橡胶并用形式应用的^[1-2], 因此并用橡胶结构与组成的剖析得到人们广泛关注^[3-4]。

热重(TG)分析法是一种分析橡胶组分含量的有效方法。当两种并用橡胶的分解温度差异较大时, 可以利用TG分析的微熵热重(DTG)曲线的最大热质量损失速率分解峰温度值的不同, 通过面积法计算得到橡胶并用比。本工作应用TG分析法进行不同并用体系橡胶并用比的测定。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SVR10, 越南产品。溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号3323, LG化学有限公司产品; 牌号1453和2466, 台橡股份有限公司产品。乳聚丁苯橡胶(ESBR), 牌号1500, 申华化学工业有限公司产品。镍系顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 南京扬子石化橡胶有限公司产品。不同丁苯橡胶(SBR)微观结构见表1。

表1 不同丁苯橡胶微观结构

项 目	SSBR 3323	SSBR 1453	SSBR 2466	ESBR 1500
苯乙烯质量分数	0.33	0.10	0.21	0.24
乙烯基质量分数(占丁二烯)	0.34	0.40	0.68	0.12

1.2 测试仪器及条件

TGA/DSC 3+型同步TG分析仪, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司产品。测试条件: 样品从30℃以20℃·min⁻¹升温速率升温至650℃, 氮气气氛, 流速为50 mL·min⁻¹。

1.3 试样制备

根据GB/T 3516—2006, 将NR, SSBR3323, SSBR1453, SSBR2466, ESBR1500和BR9000用丙酮进行抽提, 抽提后的样品烘干至丙酮挥发完全。

1.4 测试分析

1.4.1 样品量

将不同配比样品各称取10 mg左右, 将抽提处理后的NR分别称取2, 4, 6, 8, 10 mg左右。

1.4.2 计算方法

采用面积法计算, 以某NR/SBR并用胶为例, 其TG和DTG曲线见图1。在DTG曲线的NR峰的后沿找到斜率最大的切线C, 在DTG曲线的SBR峰的前沿找到斜率最大的切线D, 两直线交于A点, 找到TG曲线上的相同温度点O, O点为两个胶种质量损失过程的分界点。从B点到O点的质量损失等于NR峰的面积, 设为面积F; 从O点到E点的质量损失等于SBR峰的面积, 设为面积G, 则NR的比例 = $F/(F+G)$, SBR的比例 = $G/(F+G)$ 。

作者简介: 陈波宇(1994—), 女, 浙江杭州人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶工艺管理工作。

E-mail: 1835768664@qq.com

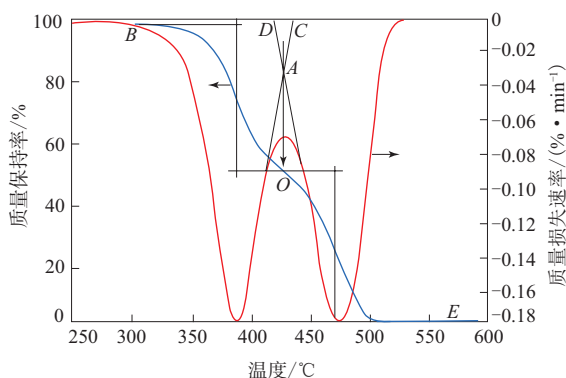
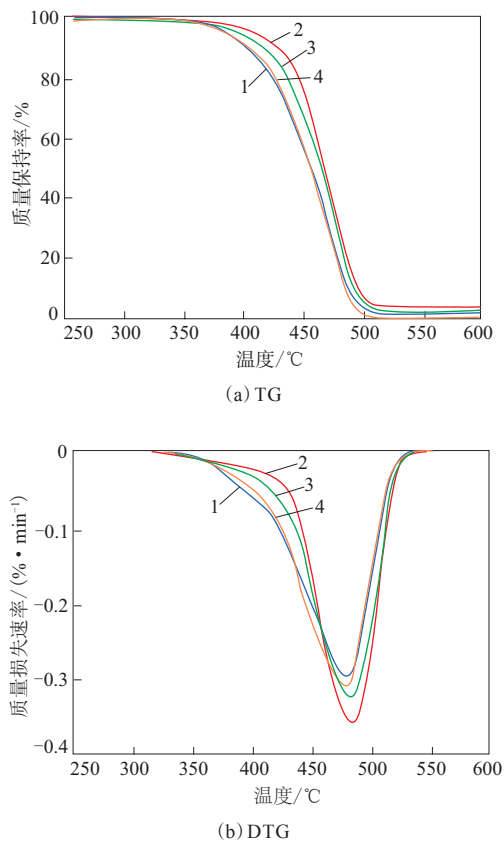


图1 面积法计算示意

2 结果与讨论

2.1 各类SBR热分解性能

4种SBR的TG和DTG曲线如图2所示。由图2可见,4种苯乙烯和乙烯基含量不同的SBR热分解性能差异不大,最大热质量损失速率分解峰温度为467~477 °C,因此只选取ESBR1500进行并用比分析。

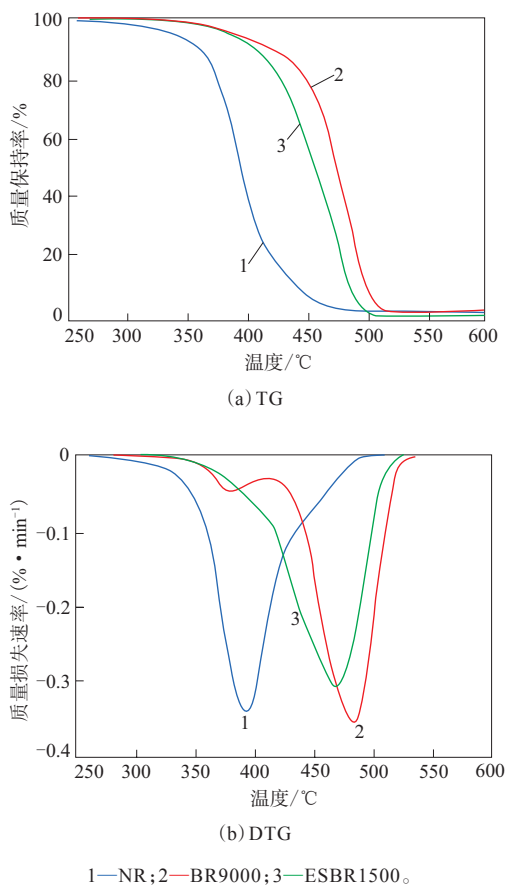


1—SSBR3323; 2—SSBR1453; 3—SSBR2466; 4—ESBR1500。

图2 4种SBR的TG和DTG曲线

2.2 不同胶种热分解性能

NR, BR9000和ESBR1500的TG和DTG曲线如图3所示。由图3可见:3种橡胶的热分解性能差异较大,ESBR1500和BR9000的耐热性能明显优于NR, BR9000的耐热性能最好; NR, BR9000和ESBR1500的最大分解速率峰对应的分解温度分别为390~395, 475~480和470~477 °C。由此可知, BR9000和ESBR1500的最大分解速率峰对应的分解温度差别不大,利用DTG曲线难以区分,因此下面对NR/ESBR1500和NR/BR9000并用胶进行分析。

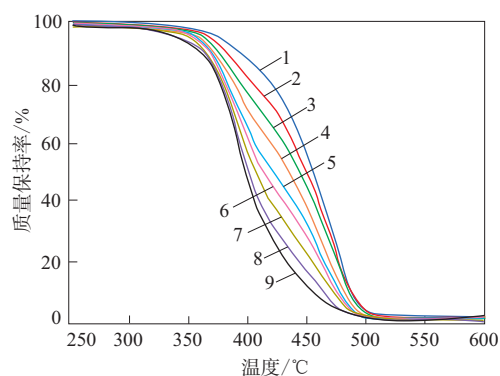


1—NR; 2—BR9000; 3—ESBR1500。

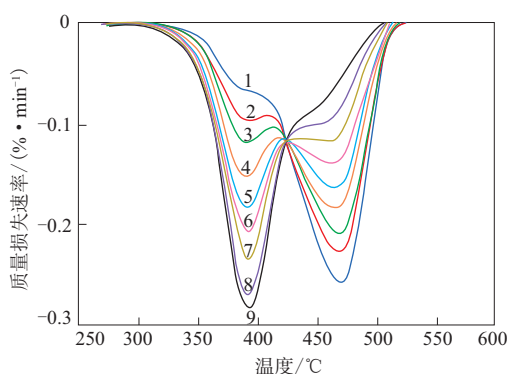
图3 NR, BR9000和ESBR1500的TG和DTG曲线

2.3 NR/ESBR1500并用胶分析

不同并用比的NR/ESBR1500并用胶的TG和DTG曲线如图4所示。由图4可见:并用胶中ESBR1500的最大分解速率峰对应的分解温度为460~470 °C,且随着ESBR1500用量的增大而升高,但升高幅度不大;并用胶中NR的最大分解速率峰对应的分解温度为393 °C左右,基本不随着NR



(a) TG



(b) DTG

NR/ESBR1500并用比: 1—10/90; 2—20/80; 3—30/70; 4—40/60;
5—50/50; 6—60/40; 7—70/30; 8—80/20; 9—90/10。

图4 不同并用比的NR/ESBR1500并用胶的
TG和DTG曲线

用量的增大而变化。

2.4 NR/BR9000并用胶分析

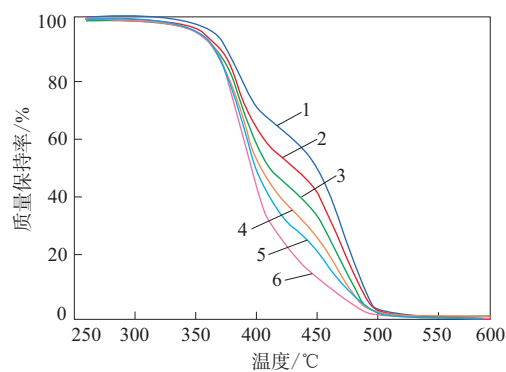
不同并用比的NR/BR9000并用胶的TG和DTG曲线如图5所示。由图5可见: 并用胶中BR9000的最大分解速率峰对应的分解温度为460~470℃, 且随着BR9000用量的增大而升高, 但幅度不大; 并用胶中NR的最大分解速率峰对应的分解温度为393℃左右, 基本不随着NR用量的增大而变化。

2.5 不同样品质量NR的热分解性能

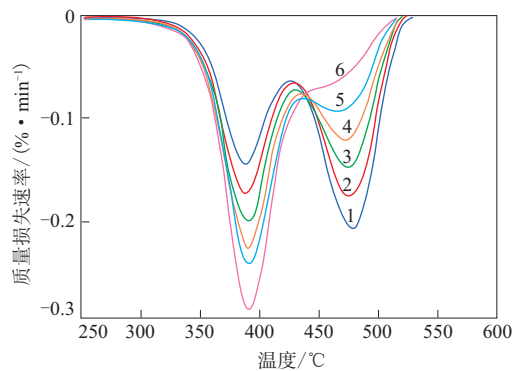
不同样品质量NR的TG和DTG曲线如图6所示。由图6可见, 随着NR样品质量的增大, NR的DTG曲线最大热分解速率峰的峰面积增大, 但热分解性能是一致的。因此可以利用峰面积的大小进行并用胶配比的大致分析。

2.6 面积法橡胶并用比计算结果

采用面积法计算得到的NR/ESBR1500和NR/



(a) TG



(b) DTG

NR/BR9000并用比: 1—40/60; 2—50/50; 3—60/40;
4—70/30; 5—80/20; 6—90/10。

图5 不同并用比的NR/BR9000并用胶的TG和
DTG曲线

BR9000并用胶的并用比见表2。

由表2可见, 当NR/ESBR1500和NR/BR9000并用胶的并用比接近时, 面积法计算结果与已知并用比一致性很高, 随着并用胶中两种橡胶用量差增大, 结果的准确性逐渐下降。

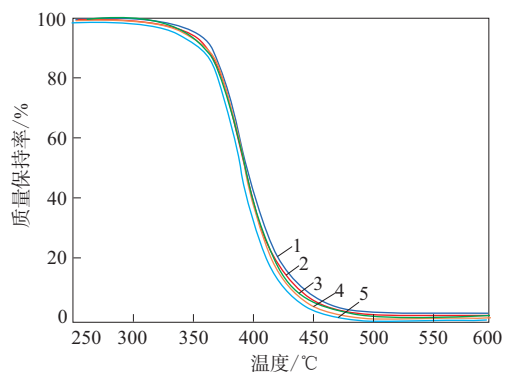
采用该方法对4个已知配比的公司生产用并用胶进行并用比测定, 结果见表3。

由表3可见, 采用TG分析法得到的TG和DTG曲线, 用面积法计算NR/SBR和NR/BR并用胶的并用比, 与实际并用比接近, 基本可以反映并用胶的并用比。

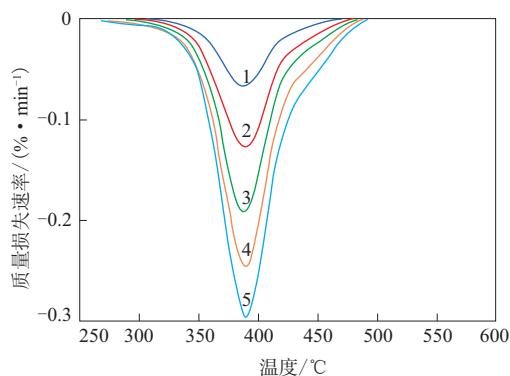
3 结论

(1) 采用TG分析法测定两种热分解温度差异较大的橡胶并用比简单可行。

(2) 不同苯乙烯和乙烯基含量的SBR对TG分析法分析其与NR并用胶的并用比没有影响。



(a) TG



(b) DTG

NR样品质量/mg: 1—2; 2—4; 3—6; 4—8; 5—10。

图6 不同样品质量NR的TG和DTG曲线

(3) 样品量对并用胶的并用比测定结果影响不大。

(4) 当NR/SBR或NR/BR用量比接近时,用面积法对TG分析的TG和DTG曲线进行计算得到的并用胶并用比准确性很高,随着并用橡胶用量差的增大,准确性逐渐下降。

表2 面积法计算的两个并用体系的并用比

并用体系	并用比	
	实际值	测定值
NR/ESBR1500	90/10	88/12
	80/20	82/18
	70/30	68/32
	60/40	57/43
	50/50	50/50
	40/60	40/60
	30/70	31/69
	20/80	23/77
	10/90	15/85
NR/BR9000	90/10	88/12
	80/20	74/26
	70/30	66/34
	60/40	58/42
	50/50	50/50
	40/60	39/61

表3 4个已知并用胶的并用比测定结果

并用体系	并用比	
	实际值	测定值
NR/SBR	82/18	78/22
	50/50	55/45
NR/BR	40/60	37/63
	70/30	68/32

参考文献:

- [1] 何庆, 吴友平, 黄强, 等. 甲基乙烯基硅橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(4): 251-257.
- [2] 刘玉鹏. 氯丁橡胶和反式-1,4-聚异戊二烯并用胶动态性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2007.
- [3] 黄国波, 王锐兰. 热重-红外光谱法鉴定并用橡胶成分[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(4): 57-59.
- [4] 黄存影, 杜孟成, 李庆朝, 等. 裂解气相色谱-质谱法定性分析轮胎胶料中的橡胶种类[J]. 轮胎工业, 2020, 40(6): 379-383.

收稿日期: 2020-12-28

Determination of Rubber Blend Ratio by Thermogravimetric Analysis Method

CHEN Boyu, GU Ying, CHEN Sheng, WANG Danling, BAI Hao

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The determination of rubber blend ratio by thermogravimetric (TG) analysis method was studied. Firstly, the TG analysis of natural rubber (NR), butadiene rubber (BR) and different types of styrene-butadiene rubber (SBR) was carried out, and then the TG curves of NR/SBR and NR/BR blends with different blending ratios and different type of SBR were obtained. The method to calculate the blending ratio of NR/SBR and NR/BR blends by using areas of corresponding parts in the TG diagrams was proposed. The results showed that the accuracy of the blend ratio of the blend obtained by this method was high when the dosage of the two types of rubber was close to each other, and the accuracy decreased with the increase of the difference of the dosage of the rubber.

Key words: TG analysis method; rubber blend ratio; determination; area method