

氯丁橡胶胶含量测定的校正曲线分析方法

张甜甜^{1,2}, 叶曦雯^{1*}, 张清智³, 牛增元¹

(1. 山东出入境检验检疫局, 山东 青岛 266000; 2. 青岛检验检疫技术发展中心, 山东 青岛 266000; 3. 怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:建立了氯丁橡胶(CR)胶含量测定的校正曲线分析方法。结果表明:热重分析时样品最佳称样量为10 mg,升温程序中650 ℃时的保温时间为20 min可保证样品完全裂解;通过以CR实际胶含量为纵坐标、热重分析法测定的胶含量为横坐标建立的校正曲线,可根据热重分析法测定的胶含量得到实际胶含量;测定的准确率在97.95%~104.12%之间。

关键词:氯丁橡胶;热重分析;胶含量;校正曲线

中图分类号:TQ333.5;TQ330.7⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)-0000-04

氯丁橡胶(CR)是以氯丁二烯(即2-氯-1,3-丁二烯)为主要原料进行 α -二聚合生成的弹性体。CR主要用于工业橡胶制品,在建筑领域、电子工业以及其他高分子材料改性等方面也得到广泛应用^[1-2]。

胶含量涉及到橡胶制品的性能和成本,其测定对制品开发和研究具有重要作用^[3]。胶含量测定也是出入境检验检疫部门对复合橡胶实施质量监管的重要指标。根据《关于明确进口复合橡胶检验监管有关工作的函》(质检检函[2016]15号)要求,自2016年2月1日起检验检疫部门将对复合橡胶中胶含量实施检验检疫,要求复合橡胶中胶含量不应大于88%^[4]。

一般橡胶多采用热重分析法(TG)测定橡胶组分含量,从TG曲线直接读取的胶含量与实际胶含量相对吻合^[5-6]。CR热分解过程相对复杂,氯化氢较早分解出来,其质量损失不能与胶料中的有机配合剂区分^[7]。同时CR在高温裂解时产生碳质残余物,其质量损失又不能与胶料中的炭黑区分^[8]。碳质残余物质量分数占CR胶含量的0.20左右,因此直接通过TG曲线读取胶含量误差较大。

经过大量试验发现,CR实际胶含量与TG曲线直接读取的胶含量存在一定的相关性。本工作通过校正曲线法,由TG测定的胶含量得到CR实际胶

含量。

1 实验

1.1 试剂和样品

乙醇(纯度不小于99.7%),分析纯,市售;CR110,CR121,CR232,TBD102系列样品。配方为:生胶 100,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 0.5,促进剂NA-22 0.5,炭黑 变量,调整配方中的炭黑含量,制备CR质量分数为0.30~1的硫化和未硫化样品。

胶含量为71.2%的CR硫化胶,牌号未知。

1.2 主要仪器

TGA 2-SF/1100和TGA/DSC 1型热重分析仪,瑞士梅特勒公司产品;TG 209 F3型热重分析仪,德国耐驰公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 溶剂抽出物的测定

按照GB/T 3516—2006^[9],称取试样90~110 mg(精确至0.1 mg),置于抽提装置中,加25 mL溶剂冷凝回流60 min;加热结束后,冷凝抽提装置,弃去溶剂,将试样在(100±2)℃烘箱中烘至质量恒定。计算溶剂抽出物含量。

1.3.2 TG分析

取剪碎的试样约10 mg(精确至0.1 mg)。TG升温程序:加热炉初始温度为50 ℃,平稳基线后在氮气气氛下,以10 ℃·min⁻¹速率升温至300 ℃,恒温20 min;再以20 ℃·min⁻¹速率继续升温至650

基金项目:2016年国家认监委标准制修订项目(2016B073)

作者简介:张甜甜(1989—),女,山东青岛人,山东出入境检验检疫局工程师,硕士,主要从事日用消费品检测工作。

℃,恒温20 min。

2 结果与讨论

2.1 条件优化

2.1.1 保温时间

为保证CR在650℃时能够完全裂解,在650℃下的保温时间是重要的影响因素。选用常见的CR110,炼制胶含量为70%的未硫化CR进行保温时间对比试验,结果如图1所示。

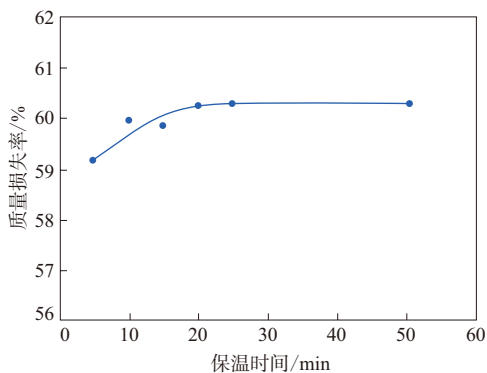


图1 保温时间对CR质量损失率的影响

由图1可以看出,从初始时间到20 min,CR质量损失率随着保温时间的延长而增大,这是由于橡胶颗粒较大时,热传导需要一定时间,只有达到裂解温度后,CR才能完全裂解。保温时间超过20 min,质量损失率基本不变。本着节约时间、提高效率的原则,确定650℃时的保温时间为20 min。

2.1.2 称样量

选取常见牌号CR110、胶含量为50%的未硫化胶样品,考察称样量对质量损失率的影响,数据见表1。

两组数据作 F 检验,结果 $F=2.75$,查表 $F_{表}=3.79$, $F<F_{表}$,可见两组数据的精密度无显著性差异,可继续进行 t 检验。 t 检验采用双侧检验,检验结果 $t=1.96$,为使置信度为95%,查表 $t_{0.05,14}=2.15$,即 $t<t_{0.05,14}$,则两组数据没有显著性差异。由此可知,称样量在4~10 mg之间,对质量损失率没有显著影响。在满足仪器正常运行条件下,增大称样量能消除样品不均匀的影响,因此样品称样量确定为10 mg。

2.2 校正曲线的建立

自制胶含量为40%~100%的CR121和胶含量

表1 称样量对CR质量损失率的影响

项 目	第1组		第2组	
	称样量/ mg	有机物质量 分数 $\times 10^2$	称样量/ mg	有机物质量 分数 $\times 10^2$
测定次数				
1	4.09	37.5	10.04	37.6
2	4.05	37.9	10.06	37.7
3	4.04	37.4	9.96	37.5
4	4.14	37.7	10.06	37.6
5	4.13	37.5	10.06	37.4
6	4.15	37.5	9.96	37.4
7	4.08	38.0	10.06	37.3
8	4.04	38.0	10.03	37.3
平均值	—	37.7	—	37.5
标准偏差	—	0.247	—	0.149
相对标准偏差/%	—	0.66	—	0.40

为30%~100%的CR110系列样品,对比TG直接测定胶含量和实际胶含量结果。以TG曲线直接读取的CR胶含量为横坐标、CR实际胶含量为纵坐标得到的线性拟合曲线如图2所示。由图2可见,CR实际胶含量与TG曲线直接读取的胶含量存在显著的线性关系,CR110的直线方程为 $y=1.360x+0.444$,相关因数(R^2)为0.993;CR121的直线方程为 $y=1.382x-1.423$, R^2 为0.997。

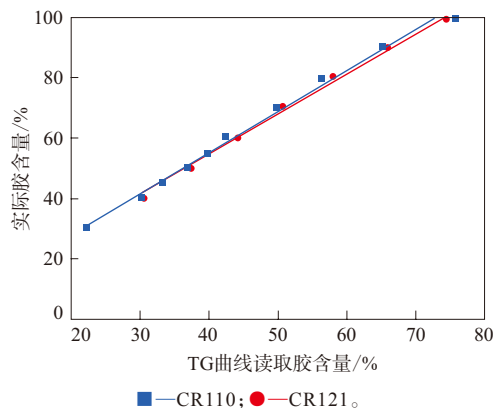


图2 CR110和CR121的CR胶含量校正曲线

对比常用品牌热重分析仪(梅特勒和耐驰),分别在两个实验室内,不同的操作人员进行试验。校正曲线对比结果见表2和3。试验表明:CR实际胶含量与TG曲线直接读取的胶含量线性相关。同时,TG仪器的型号、橡胶牌号、样品硫化状态以及操作者对校正曲线均没有显著影响,对比试验得到的8条校正曲线斜率几乎一致。

2.3 CR校正曲线的应用

为考察实际检测过程中校正曲线法的准确度

表2 不同仪器测定CR校正曲线对比			
实验室	硫化状态	校正曲线	R^2
实验室1 ¹⁾	硫化	$y=1.382x-1.423$	0.997
	未硫化	$y=1.362x+1.523$	0.990
实验室2 ²⁾	硫化	$y=1.399x-1.114$	0.994
	未硫化	$y=1.382x+1.306$	0.987

注:1)梅特勒TGA 2-SF/1100型,2)耐驰TG 209 F3型;CR牌号为CR121。

表3 不同操作人员测定CR校正曲线对比			
操作者	硫化状态	校正曲线	R^2
操作者1	硫化	$y=1.375x-1.940$	0.997
	未硫化	$y=1.360x+0.444$	0.993
操作者2	硫化	$y=1.381x-1.376$	0.997
	未硫化	$y=1.371x-0.204$	0.994

注:CR牌号为CR110。

表4 校正曲线法精密度数据					
样品	实验室序号	胶含量%	校正胶含量%	$R/\%$	$R_{\max}/\%$
71.2%CR未知(硫化)	1	53.1	71.1/72.7/72.0/73.8	-0.1/1.5/0.8/2.6	3.65
	2	51.0	69.1/69.7/70.2/71.8	-2.1/-1.5/-1.0/0.6	2.95
90%CR110(硫化)	1	65.9	88.7/90.1/89.7/91.3	-1.3/0.1/-0.3/1.3	1.44
	2	66.7	90.7/91.2/92.2/93.5	0.7/1.2/2.2/3.5	3.89
50%CR110(未硫化)	1	36.8	48.7/50.5/49.4/51.6	-1.3/0.5/-0.6/1.6	3.20
	2	36.7	49.3/50.1/50.2/52.0	-0.7/0.1/0.2/2.0	4.00
90%CR121(硫化)	1	66.1	88.9/90.3/89.9/91.6	-1.1/0.3/-0.1/1.6	1.78
	2	65.6	89.2/89.7/90.7/92.0	-0.8/-0.3/0.7/2.0	2.22
50%CR121(未硫化)	1	36.3	48.0/49.8/48.7/51.0	-2.0/-0.2/-1.3/1.0	4.00
	2	36.4	48.9/49.7/49.8/51.6	-1.1/-0.3/-0.2/1.6	3.20
90%CR232(硫化)	1	67.1	90.3/91.7/91.3/92.9	0.3/1.7/1.3/2.9	3.22
	2	65.6	89.2/89.7/90.7/92.0	-0.8/-0.3/0.7/2.0	2.22
50%CR232(未硫化)	1	36.6	48.4/50.2/49.2/51.4	-1.6/0.2/-0.8/1.4	3.20
	2	36.0	48.3/49.2/49.3/51.1	-1.7/-0.8/-0.7/1.1	3.40
80%TBD102(硫化)	1	58.4	78.4/79.9/79.3/81.1	-1.6/-0.1/-0.7/1.1	2.00
	2	58.4	79.3/79.9/80.6/82.0	-0.7/-0.1/0.6/2.0	2.50
60%TBD102(未硫化)	1	43.1	57.3/59.1/58.1/60.2	-2.7/-0.9/-1.9/0.2	4.50
	2	44.1	59.5/60.3/60.6/62.3	-0.5/0.3/0.6/2.3	3.83

自行选择代表性CR样品进行分析,绘制校正曲线。

2.4 校正曲线法与现有方法对比

选取不同牌号、不同胶含量的硫化胶样品,分别根据国际标准^[8]和本试验校正曲线法进行测定,对比结果见表5。

由表5可见:根据国际标准测得的CR中胶含量较实际值低,准确度在75%左右;采用校正曲线法得到的CR胶含量准确度为97.95%~104.12%。

2.5 方法精密度

为考察校正曲线法测定CR胶含量的方法精密度,选取含胶量为71.2%的CR硫化胶(牌号未知)

和通用性,选取已知和未知牌号胶含量为50%~90%的系列样品进行测定,同时根据实验室各自建立的CR110/CR121(硫化和未硫化)4条校正曲线校正同一测试样品,结果如表4所示。由表4可见,测定结果与样品实际胶含量的偏差(R)介于-2.7%与3.5%之间,结果的准确度为95.50%~103.89%。实验室1相对再现性($R_{\max}$)范围为1.44%~4.50%,实验室2的 $R_{\max}$ 范围为2.22%~4.00%。

结果表明:校正曲线法测定的CR胶含量结果准确度高;不同牌号、不同仪器和不同操作人员建立的8条校正曲线,用于校正未知牌号和已知牌号样品结果差异较小。实际检测过程中,实验室可

表5 不同方法测定胶含量的比较				
样 品	ISO 9924.3—2009		本方法	
	检测结果/%	准确度/%	检测结果 ¹⁾ /%	准确度/%
71.2%CR未知	53.1	74.58	71.1/72.0	99.82/101.07
90%CR110	65.9	73.22	88.7/89.7	98.53/99.61
50%CR110	38.0	76.00	50.3/51.1	100.62/102.19
90%CR121	66.1	73.44	88.9/89.9	98.83/99.92
50%CR121	37.5	75.00	49.6/50.4	99.25/100.80
90%CR232	67.1	74.56	90.3/91.3	100.36/101.45
50%CR232	38.7	77.40	51.3/52.1	102.55/104.12
80%TBD102	58.4	73.00	78.4/79.3	97.95/99.11
60%TBD102	44.8	74.67	59.7/60.5	99.43/100.82

注:1)CR110/CR121校正曲线。

进行重复性试验。试样独立测定10次,通过校正曲线(CR110和CR121)分别进行校正分析。10次测定结果显示,两条校正曲线校正结果的准确度分别为99.74%和100.99%,相对标准偏差分别为0.44%和0.43%。

3 结论

建立了CR胶含量测定的校正曲线法,有效地解决了CR在高温裂解时产生的残碳不能与胶料中的炭黑区分,直接通过仪器读取的胶含量与实际值误差较大的问题。该方法可以准确地分析CR胶含量,精密度好,能满足CR胶含量分析需求。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 1版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 38-39.
[2] 许宗超, 温世鹏, 彭同恺, 等. 氧化石墨烯/氯丁橡胶复合材料的制

备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(4): 202-206.

- [3] 李昂. 含胶率的测定方法[J]. 特种橡胶制品, 1994, 15(4): 47-50.
[4] GB/T 31357—2014, 复合橡胶 通用技术规范[S].
[5] ISO 9924. 1—2000, Rubber and rubber products—Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry—Part 1: Butadiene, ethylene-propylene copolymer and terpolymer, isobutene-isoprene, isoprene and styrene-butadiene rubbers[S].
[6] ISO 9924. 2—2016, Rubber and rubber products—Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry—Part 2: Acrylonitrile-butadiene and halobutyl rubbers[S].
[7] 周淑华, 刘懿莉, 周志诚, 等. 氯丁橡胶中组分含量分析[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(5): 43-45.
[8] ISO 9924. 3—2009, Rubber and rubber products—Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry—Part 3: Hydrocarbon rubbers, halogenated rubbers and polysiloxane rubbers after extraction[S].
[9] GB/T 3516—2006, 橡胶溶剂抽出物的测定[S].

收稿日期: 2017-07-23

Determination of Rubber Content of Chloroprene Rubber by Calibration Curve Analysis Method

ZHANG Tiantian^{1,2}, YE Xiwen¹, ZHANG Qingzhi³, NIU Zengyuan¹

(1. Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266000, China; 2. Qingdao Technical Development Center for Inspection and Quarantine, Qingdao 266000, China; 3. EVE Rubber Institute, Qingdao 266045, China)

Abstract: The analytical method based on calibration curve was established to detect the rubber content of chloroprene rubber (CR). The results showed that the optimum sample weight for thermogravimetric analysis was 10 mg, and the samples could be fully fragmented when the maximum oven temperature at 650 °C being maintained for 20 min. The calibration curve was established by taking the actual rubber content of CR as y axis and the rubber content obtained from thermogravimetry as x axis. Based on the calibration curve, the actual rubber content of CR could be obtained through the rubber content determined by thermogravimetry analysis. The accuracy of determination of rubber content of CR was between 97.95% and 104.12%.

Key words: chloroprene rubber; thermogravimetry; rubber content; calibration curve