

硫化胶中橡胶油含量的测定

丁文丽, 齐生凯, 王超, 吴爱芹

(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:研究硫化胶中橡胶油含量的测定。采用溶剂抽提法得到硫化胶的抽出物, 并对其抽出物进行硅胶柱层析, 建立了硫化胶中橡胶油含量的测定方法。该方法测定的硫化胶中橡胶油质量分数最大相对标准偏差为2.3%, 回收率为88.0%~104.1%。该方法操作简便, 重复性好, 结果准确、可靠。

关键词:硫化胶; 橡胶油; 定量; 柱层析

中图分类号: TQ330.7⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)06-0472-03

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.06.0472



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶是一种富有弹性的聚合物材料, 本身具有一定的硬度, 在加入填料后其胶料的硬度更大, 橡胶油的加入可使橡胶制品柔软且具有弹性^[1]。轮胎不同部位胶料的橡胶油用量不同, 为了降低成本和改善胶料性能, 也会使用橡胶填充油生产充油橡胶。在橡胶制品生产过程中加入的油称为橡胶操作油或橡胶加工油, 统称为橡胶油。橡胶油分为石蜡基橡胶油、环烷基橡胶油和芳烃基橡胶油等^[2-7], 轮胎生产常用的橡胶油为芳烃基橡胶油和环烷基橡胶油。

橡胶油含量的测定是轮胎胶料配方分析的重要组成部分。橡胶油中含有烃类物质及其他有害物质。目前已有充油橡胶中油含量测定的标准SH/T 1718—2015, 其适用于生胶, 对于混炼胶和硫化胶不适用。有研究^[8]用热重分析法测定硫化胶中橡胶油含量, 采用低温、低升温速率达到油汽化。但由于常用橡胶助剂沸点在低温区(例如防老剂6PPD沸点为260℃), 因此采用热重分析法测定的热质量损失可能包含橡胶助剂的热质量损失, 从而导致橡胶油含量的测定结果不准确。

本工作采用溶剂抽提法得到橡胶溶剂抽出物, 再通过硅胶柱层析的方法分离抽出物, 进而对橡胶油进行定量分析。

作者简介: 丁文丽(1986—), 女, 山东聊城人, 思通检测技术有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶制品性能研究工作。

E-mail: dingwl@stonelab.com.cn

1 实验

1.1 试剂和样品

芳烃油、环保芳烃油(TDAE)和环烷油, 山东天源化工有限公司产品; 二氯甲烷, 分析纯, 南京化学试剂股份有限公司产品; 正己烷, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂产品; 已知橡胶油含量1[#]—7[#]硫化胶样品和未知橡胶油含量S-1和S-2硫化胶样品。

1.2 测试仪器及测试条件

B-811型固液萃取仪, 配置固相萃取SPE柱(规格为1 000 mg/6 mL), 瑞士BUCHI公司产品; Nicolet iS50型红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司产品, 试验条件为: 波数范围 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数 32, 分辨率 4, 衰减模式 全反射(ATR)模式。

1.3 测定方法

参照SH/T 1718—2015和GB/T 29614—2013, 称取质量(m_1)约1 g(质量精确至0.000 1 g)的试样, 根据GB/T 3516—2006方法A进行抽提, 得到溶剂抽出物。用1 mL二氯甲烷溶解抽出物, 同时用6 mL注射器向SPE柱中注入6 mL正己烷, 待正己烷全部通过SPE柱后, 将二氯甲烷溶解的抽出物完全转移到SPE柱中, 当抽出物液体被吸收到SPE柱后, 用正己烷洗脱非极性组分, 流速不超过5 mL·min⁻¹。当25 mL正己烷通过SPE柱时, 停止收集非极性组分。挥发干溶剂, 称取过滤物的质量(m_2), 橡胶油含量为 m_2/m_1 。

2 结果与讨论

2.1 橡胶油的回收率测定

芳烃油、TDAE和环烷油回收率的测定结果分别为86.8%, 88.6%和102.7%。可见不同橡胶油的回收率不同, 环烷油经过SPE柱后基本没有损失, TDAE和芳烃油回收率较低。

2.2 橡胶油的红外光谱分析

芳烃油、TDAE、环烷油及其过滤物在SPE柱中残留物(丙酮洗脱)的红外光谱分析结果(因环烷油回收率接近100%, 故未进行环烷油在SPE柱中残留物的红外分析)见图1—4。

由图1—3可知: 芳烃油的红外光谱在 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 波数附近有1个明显的吸收谱带, 而其过滤物红外光谱中未检出; TDAE与其过滤物红外光谱基本一致; 环烷油与其过滤物红外光谱完全一致。

由图4可知: 芳烃油在SPE柱中残留物含酸类和芳烃类物质, 与芳烃油过滤物红外光谱中 $1\,700$

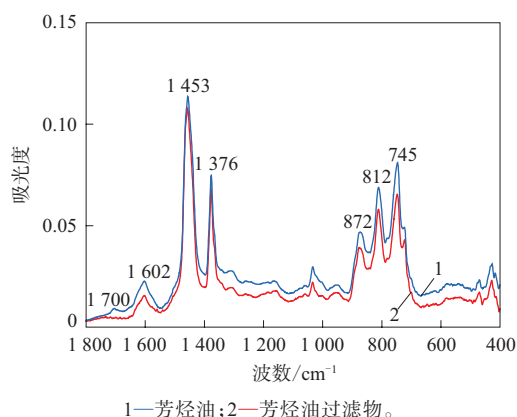


图1 芳烃油柱层析前后红外光谱

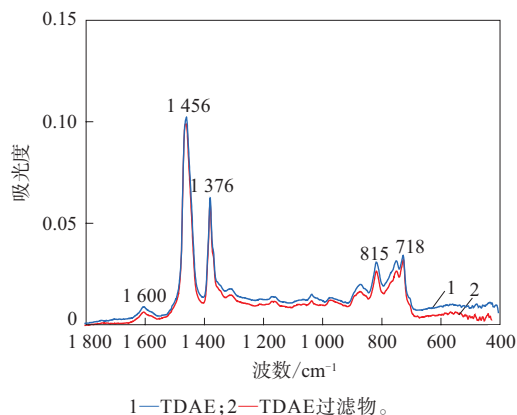


图2 TDAE柱层析前后红外光谱

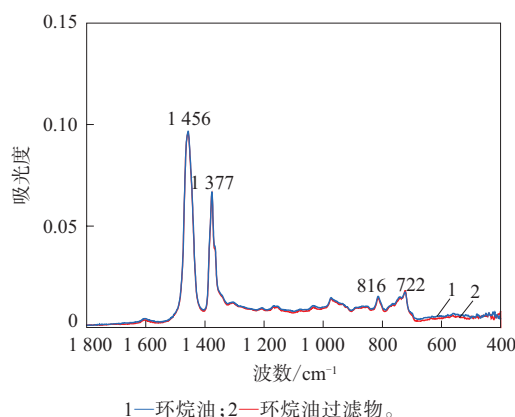


图3 环烷油柱层析前后红外光谱

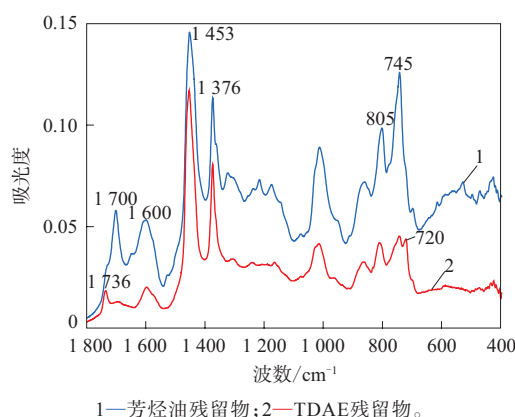


图4 芳烃油和TDAE在柱层析中残留物的红外光谱

cm^{-1} 波数附近谱带消失现象相吻合; TDAE在SPE柱中残留物含酯类和芳烃类物质, 可能因其量小在TDAE过滤物中未检出; 推测芳烃油和TDAE中含一些极性物质, 致使其回收率低。

2.3 硫化胶中橡胶油的回收率测定

已知橡胶油含量1[#]—7[#]硫化胶样品的理论橡胶油质量分数为0.09~0.16, 其橡胶油含量测定结果见表1。

由表1可以看出: 1[#]—7[#]硫化胶样品橡胶油含量测定结果与理论值接近; 1[#]和2[#]硫化胶样品的橡胶油类型分别为TDAE和芳烃油+TDAE, 回收率分别为88.0%和89.4%, 与之前的TDAE和芳烃油回收率相符合; 3[#]—7[#]硫化胶样品的橡胶油类型为环烷油, 回收率为99.4%~104.1%, 与前面的环烷油回收率相符合。由此可知, 硫化胶中橡胶油的种类不同, 其回收率也不同, 但不影响轮胎胶料配方分析。

表1 1[#]—7[#]硫化胶样品橡胶油的回收率及橡胶油类型

项 目	硫化胶样品编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
橡胶油质量分数×10 ² (理论值)	9.14	15.90	11.06	11.32	11.59	11.87	12.03
橡胶油质量分数×10 ² (实测值)	8.04	14.21	10.99	11.53	11.66	11.93	12.52
回收率/%	88.0	89.4	99.4	101.9	100.6	100.5	104.1
橡胶油类型	TDAE	芳烃油+TDAE	环烷油	环烷油	环烷油	环烷油	环烷油

2.4 重复性测试

未知橡胶油含量S-1和S-2硫化胶样品的橡胶油含量测定结果见表2。

表2 重复性测试结果

项 目	硫化胶样品编号	
	S-1	S-2
橡胶油质量分数测定值×10 ²		
1	15.19	13.04
2	15.27	12.58
3	15.35	12.93
4	15.39	13.41
5	15.75	13.18
6	15.47	13.30
平均值	15.40	13.07
相对标准偏差/%	1.3	2.3

由表2可见,测试的最大相对标准偏差为2.3%,满足实验室的分析要求。

3 结论

通过对硫化胶进行抽提,将其抽出物用硅胶柱层析的方法分离橡胶油,建立了硫化胶中橡胶油含量的测定方法。该方法测定的硫化胶橡胶

油质量分数最大相对标准偏差为2.3%,回收率为88.0%~104.1%。该方法操作简单,重复性好,准确性高。

参考文献:

[1] 高红,马书杰,刘妍,等.橡胶油的种类和性能及应用[J].橡胶工业,2003,50(12):753-759.

[2] 张洪林,于鹏.合成橡胶填充油概况[J].橡胶科技市场,2009,7(2):4-8.

[3] 岳宗豪,于洋.环保橡胶填充油生产技术研究进展[J].润滑油,2013,28(4):1-5.

[4] 秦鹤年,朱衍东,郑鹏宇.橡胶油的应用与发展[J].润滑油,2009,24(5):9-14.

[5] 李春笋,李晓鸥,李东胜,等.橡胶填充油生产研究进展[J].当代化工,2013,42(1):82-85.

[6] 雒雨桢,石微微,姜永辉,等.环保型橡胶填充油的研究进展[J].当代化工,2017,46(12):587-590.

[7] 胡玉华,张秀娟,王鹏,等.浅色橡胶油溶解度参数的估算及应用[J].橡胶工业,2018,65(5):580-585.

[8] Jürgen E K Schawe.热分析应用手册系列丛书 弹性体[M].上海:东华大学出版社,2009:226-229.

收稿日期:2019-12-27

Determination of Rubber Oil Content in Vulcanizate

DING Wenli, QI Shengkai, WANG Chao, WU Aiqin

(Stone Laboratory Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: The method of determination of the rubber oil content in the vulcanizate was established by using solvent extraction and silica gel column chromatography. The vulcanizate sample was firstly extracted by solvent and then the extractive substance was separated out by chromatography. The experimental testing results showed that the maximum relative standard deviation of the mass fraction of the rubber oil in the vulcanizate determined by this method was 2.3%, and the recovery rate was 88.0% to 104.1%. The method was easy to operate, and the results were accurate and reliable.

Key words: vulcanizate; rubber oil; determination; column chromatography