

裂解气相色谱内标法测定天然胶乳中干胶含量

王超, 刘晓媛, 张清志, 刘爱芹
(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要: 研究用热裂解气相色谱(PGC)内标法测定天然胶乳中干胶含量。试验结果表明:以丁苯橡胶为内标物和以纯天然橡胶为标准物绘制的标准曲线线性好;以标准曲线为基准,在天然胶乳中添加内标物后进行PGC测试,即可直接得出天然胶乳中的干胶含量。PGC法测定结果准确,操作简便。

关键词: 天然胶乳;干胶含量;热裂解气相色谱;内标法

天然胶乳具有优良的综合性能,如加工性能和成膜性能良好,制品强度高,弹性和储存稳定性好,应用广泛^[1-3]。天然胶乳中干胶(主要成分为顺-1,4-聚异戊二烯)占30%~40%,其余为水和少量非胶组分。干胶是天然胶乳的有效成分。干胶含量是决定天然胶乳品质的重要指标,也是计算胶乳配合剂用量的主要依据。因此,测定天然胶乳中的干胶含量具有重要意义。

目前,天然胶乳干胶含量测定主要按照GB/T 8299—2008^[4]进行,其原理是添加乙酸使天然胶乳沉降后再烘干称量。该方法测定时间长,而且非胶固形物可能会被包覆在干胶中一起沉降,使测量结果出现误差。微波测胶法^[5]虽然测定时间短,但干扰因素较多,设备故障率较高。裂解气相色谱(PGC)法具有灵敏度高、选择性好、简便快捷等特点,近年广泛应用于聚合物材料鉴定和定量分析中^[6]。用PGC外标法定量测定天然胶乳中的干胶含量,结果准确但受仪器稳定性的影响较大,而内标法可以消除色谱测试条件对结果的影响,结果准确度和重复性好。本工作采用PGC法,以丁苯橡胶(SBR)为内标物,以天然橡胶(NR)为标准物,通过绘制NR/SBR质量比与其裂解产物峰面积的标准曲线直接测定天然胶乳中的干胶含量。

1 实验

1.1 原料与试剂

天然胶乳(1[#]~8[#]),怡维怡橡胶研究院提供;纯NR和SBR,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 仪器及测试条件

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型居里点裂解器,日本分析工业株式会社产品。

色谱测试条件:汽化温度280℃;载气为高纯氮气;流速1 mL·min⁻¹;分流比100:1;柱初始温度50℃,保持2 min,以10℃·min⁻¹的速率升温至280℃,保持5 min。

1.3 测试原理

在相同的PGC测试条件下,橡胶混合物中不同胶种的质量比与其裂解产物峰面积比成线性关系。本工作以SBR为内标物,以纯NR为标准物,配置SBR/NR质量比不同的混合物进行PGC测试,并绘制SBR/NR质量比与其裂解产物峰面积比的标准曲线,然后称取一定量的天然胶乳样品与SBR内标物混合后进行PGC测试,结果代入标准曲线方程,即可计算出天然胶乳中的干胶含量。

1.4 试样制备

1.4.1 混合胶溶液制备

将NR和SBR胶样剪成2 mm × 1 mm的颗粒, 分别称取0.5 g胶粒并置于200 mL试剂瓶中, 每个试剂瓶中加入100 mL甲苯, 密封浸泡2 d使胶粒完全溶解, 称量胶液质量, 分别计算2种胶液的质量分数。称取不同质量的胶液混合, 配制NR/SBR质量比分别为75/25, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 35/65的混合胶溶液(具体质量比以实际称量为准)。

1.4.2 天然胶乳稀释溶液制备

天然胶乳用去离子水稀释100倍后进行取样。称取1 g天然胶乳, 置于250 mL试剂瓶中, 加入100 mL去离子水, 超声处理20 min, 使胶乳溶液分散均匀, 称量溶液质量, 计算天然胶乳稀释溶液的浓度。

1.5 PGC测试

1.5.1 混合胶溶液

用注射器准确量取10 μL混合胶溶液, 将其滴于热铂片上, 热铂片在105 °C烘箱中放置15 min,

待溶剂烘干后进行PGC测试, 得到色谱图, 记录裂解产物峰面积。

1.5.2 天然胶乳稀释溶液

用注射器准确量取10 μL天然胶乳稀释溶液, 将其滴于热铂片上, 再准确量取10 μL内标物SBR甲苯溶液滴在同一个热铂片上, 热铂片在105 °C烘箱中放置20 min, 待溶剂烘干后进行PGC测试, 得到色谱图, 记录裂解产物峰面积。根据1.4.1和1.4.2中稀释溶液的浓度计算天然胶乳和SBR的进样量, 单位换算为μg。

2 结果与讨论

2.1 NR和SBR的PGC谱分析

NR的热裂解产物主要是异戊二烯(记为NR-M1)和1, 4-二甲基-4-乙烯基环己烯(记为NR-M2), SBR的热裂解产物主要是1, 4-丁二烯(记为SBR-M1)、4-乙烯基环己烯(记为SBR-M2)和苯乙烯(记为SBR-M3)^[7], 如图1所示。

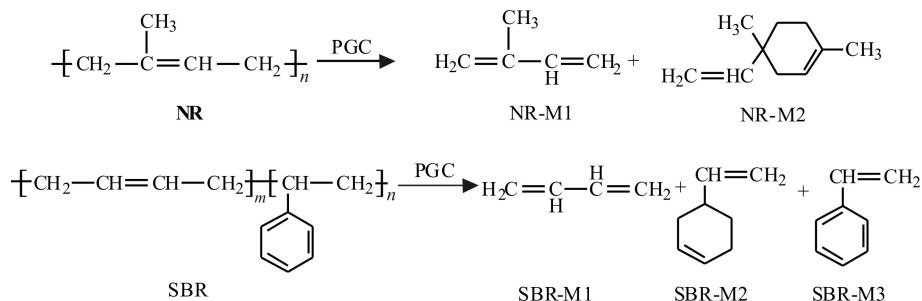


图1 NR和SBR的主要热裂解产物

NR和SBR的PGC谱如图2所示。图2中, 保留时间2.958 min处的色谱峰对应的裂解产物是SBR-M1, 保留时间3.170 min处的色谱峰对应的裂解产物是NR-M1, 保留时间6.131 min处的色谱峰对应的裂解产物是SBR-M2, 保留时间6.895 min处的色谱峰对应的裂解产物是SBR-M3, 保留时间9.287 min处的色谱峰对应的裂解产物是NR-M2。

2.2 标准曲线绘制

按1.5.1对6种混合胶溶液进行PGC测试。NR/SBR质量比与其裂解产物峰面积见表1。以保留时间9.287 min和6.895 min处的色谱峰面积比(S_1/S_2)

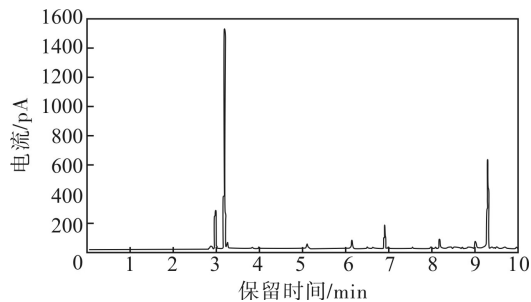


图2 NR和SBR的PGC谱

为纵坐标, NR/SBR质量比为横坐标, 用Origin 8.0软件做标准曲线, 如图3所示。标准曲线方程为

$y=2.874x+0.006$, 相关因数 R_2 为0.999, 曲线线性良好, 符合定量测定要求。

表1 NR/SBR质量比与其裂解产物峰面积

序号	NR/SBR 质量比	裂解产物峰面积/(pA·s)		
		S_1 (9.2 min)	S_2 (6.8 min)	S_1/S_2
1	0.31	726.8	845.9	0.86
2	0.47	731.8	543.7	1.41
3	0.67	774.0	397.9	1.94
4	0.93	768.1	278.2	2.63
5	1.40	1127.2	276.0	4.08
6	1.87	1448.8	270.3	5.36

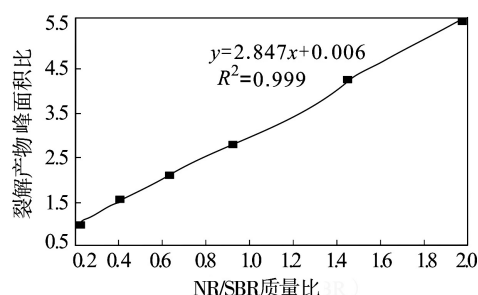


图3 NR/SBR质量比与裂解产物峰面积比标准曲线

2.3 天然胶乳中干胶含量测定

2.3.1 测试结果

按1.5.2对天然胶乳和内标物SBR混合物进行PGC测试。将得到的谱图中保留时间为9.2 min和6.8 min处的峰面积比代入标准曲线方程, 求得天然胶乳稀释溶液的干胶含量, 再乘以稀释倍数即可求得天然胶乳中的干胶含量, 并与按国家标准GB/T 8299—2008测得的结果进行比较, 结果见表2。从表2可以看出: 用PGC法和国标法测得的1[#]~6[#]天然胶乳的干胶含量结果相近; 与国标法测定结果相比, PGC法测定的天然胶乳干胶含量的平均相对误差为1.43%; 7[#]和8[#]天然胶乳样品是从胶乳罐底取样的, 用PGC法测得的7[#]和8[#]天然胶乳干胶含量很小, 分别为5.90%和3.50%, 用国标法无法对7[#]和8[#]天然胶乳加酸整体沉降, 因此无法得到准确结果, 这也说明PGC法的应用范围更广泛。

表2 PGC法与国标法干胶含量测定结果比较

天然胶乳编号	天然胶乳中干胶含量/%		
	PGC法	国标法	相对误差/%
1	28.74	28.97	0.79
2	27.11	28.11	3.56
3	28.65	29.10	1.55
4	29.43	29.96	1.77
5	27.42	27.30	0.44
6	29.43	29.57	0.47
7	5.90	—	—
8	3.50	—	—

2.3.2 重复性

取1[#]天然胶乳样品重复1.5.2和2.3.1步骤测算5次, 测得的天然胶乳中干胶含量分别为28.74%, 28.45%, 29.12%, 28.31%, 28.46%, 相对标准偏差为1.13%。

3 结语

采用PGC仪, 以SBR为内标物, 以纯NR为标准物, 根据裂解产物峰面积比与NR/SBR质量比成线性关系绘制标准曲线; 通过在天然胶乳中添加内标物后进行PGC测试即可直接测得天然胶乳的干胶含量。PGC法测定结果准确, 操作简便, 应用范围更广。

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] 中国天然橡胶协会. 中国天然橡胶产业发展成就与展望[J]. 世界热带农业, 2008(11): 1-3.
- [3] 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.
- [4] GB/T 8299—2008, 天然浓缩胶乳干胶含量的测定[S].
- [5] 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.
- [6] 橡胶工业手册编写小组. 橡胶工业手册[M]. 北京: 燃料化学工业出版社, 1974: 1-179.
- [7] 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.

Determination of Dry Rubber Content of NR Latex by Internal Standard Method of PGC

Wang Chao, Liu Xiaoyuan, Zhang Qingzhi, Liu Aiqin
(Stone Testing Technology Co., Ltd., Qingdao 266045, China)

Abstract: In this study, a method was developed for the determination of dry rubber content of NR latex using internal standard method of pyrolysis-gas chromatography (PGC). The standard curve was obtained using pure NR and an internal standard substance, i.e. styrene butadiene rubber (SBR), and the curve showed a good linear relationship. During the test, the internal standard substance was added into the NR latex, and the dry rubber content of NR latex could be determined by PGC test and calculation using the standard curve. This method gave accurate testing results and was easy to run.

Keywords: NR latex; dry rubber content; pyrolysis-gas chromatography; internal standard method



朗盛新加坡钕系顺丁橡胶工厂正式投产

2015年9月7日,朗盛位于新加坡的钕系顺丁橡胶生产厂正式投产。这座世界级生产基地坐落于裕廊岛上,毗邻朗盛的丁基橡胶工厂,总投资额达2亿欧元,年产能达14万t,新增了约100个高技能工作岗位。新工厂将逐步释放产能,主要供应不断增长的亚洲钕系顺丁橡胶市场,并服务于全球市场。

“新加坡是我们面向亚洲市场的合成橡胶生产中心,这座新落成的顺丁橡胶工厂与毗邻的丁基橡胶工厂巩固了新加坡基地的这一战略地位。”朗盛集团管理董事会主席常牧天(Matthias Zachert)表示。

新加坡的新工厂是朗盛在亚洲的首个钕系顺丁橡胶生产基地。朗盛轮胎与特种橡胶业务部(TSR)在美洲与欧洲另外还设有9座生产厂。除了钕系顺丁橡胶,该业务部还生产其他品种的顺丁橡胶、溶聚丁苯橡胶和丁基橡胶等。“这座新工厂汇聚了我们其他生产厂的最

佳技术与实践经验。现在,我们已经完善了全球生产网络,可以很好地为全球的轮胎行业以及其他客户行业提供服务。”轮胎与特种橡胶业务部全球负责人Jorge Nogueira表示。

钕系顺丁橡胶是最先进的顺丁橡胶,是轮胎胎侧与胎面的关键材料,可提升燃油效率,使绿色轮胎成为可能。这种材料还能降低轮胎磨损,从而提高汽车的安全性与经济性。钕系顺丁橡胶可用于制造滚动阻力低、耐用性与安全性俱佳的轮胎。

朗盛与一家全球化工物流服务供应商合作进行的公路测试已经证明,绿色轮胎可将载重车的燃油消耗降低8.5%。与德国能源供应商RheinEnergie联合进行的测试表明,绿色轮胎最多可将乘用车在城市交通中的燃油消耗降低7%。

钕系顺丁橡胶除了用于制造高性能轮胎之外,还可用于改善高尔夫球、跑鞋与输送带的性能。

黄丽萍