

ICS 83.060
G 40
备案号:23334—2008

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3837—2008
代替 HG/T 3837—2006

橡胶 总烃含量的测定 热解法

Rubber—Determination of total hydrocarbon—Pyrolytic method

2008-02-01 发布

2008-07-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准修改采用英国标准 BS 7164:Part 13:1994《生胶和硫化橡胶化学试验方法 第 13 部分:总烃含量的测定》。

本标准代替 HG/T 3837—2006《硫化橡胶中橡胶含量的测定 管式炉热解法》。

本标准根据 BS 7164:Part 13:1994 重新起草,其技术性差异如下:

——本标准对取样、制样方法做了详细的规定,与 BS 7164 相比增加了 GB/T 15340《天然、合成生胶取样及制样方法》和 GB/T 17783《硫化橡胶样品和试样的制备》两个引用标准;

——在第 2 条规范性引用文件中,GB/T 3516 修改采用 ISO 1407;

——本标准增加了氮气的纯化方法。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性的修改:

——“本英国标准”和“BS 7164 本部分”均改为“本标准”;

——删除了 BS 7164:Part 13 前言;

——用小数点“.”代替作为小数点的“,”。

本标准与 HG/T 3837—2006 的主要差别如下:

——本标准对名称做了修改;

——本标准适用范围由硫化橡胶扩展为生胶、混炼胶和硫化橡胶(本版 1);

——本标准增加了适用范围中的胶种(本版 1);

——本标准增加了规范性引用文件(本版 2);

——本标准增加了警告词;

——本标准将抽提用的溶剂由丙酮-三氯甲烷改为丙酮或二氯甲烷或 ETA(本版 7.2、1991 版的 6);

——本标准增加了取样、制样(本版 6);

——本标准增加了试验报告(本版 9)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会橡胶物理和化学试验方法分技术委员会(SAC/TC35/SC2)归口。

本标准起草单位:双星轮胎总公司、北京橡胶工业研究设计院。

本标准起草人:胡绪方、苍飞飞、张翠翠。

本标准所代替标准的历次发布情况为:

——GB/T 13249—1991;

——根据中华人民共和国国家发展和改革委员会 2006 年第 46 号公告,由原国家标准 GB/T 13249—1991 转为行业标准 HG/T 3837—2006,但没有重新出版。

橡胶 总烃含量的测定 热解法

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用热解法测定橡胶中总烃含量的方法。

本标准适用于以下几种聚合物单独存在或以并用形式存在的生胶、混炼胶和硫化橡胶:

- 天然的或合成的聚异戊二烯橡胶;
- 聚丁二烯橡胶;
- 丁二烯-苯乙烯橡胶;
- 丁基橡胶;
- 丙烯酸酯橡胶;
- 三元乙丙橡胶;
- 二元乙丙橡胶;
- 聚醚。

由于橡胶中除碳、氢、氧以外的元素随碳化易分解,所以本方法不适用于丁腈橡胶和氯丁橡胶。

由于硫化使其他元素与橡胶烃结合,因此虽然产生某些炭化,但误差却较小。其他引起正误差的来源与混合物中存在的填料和结合硫有关。当加热到裂解温度时,陶土、硅酸盐和白炭黑等填料会失去水分,由此产生的失重可能达到填料质量的15%。有些炭黑也相似,当加热时将失去挥发分(主要是烃类)。此外,某些不能用溶剂抽提的方法除去的物质,如铅盐、钴盐、酚醛树脂和其他树脂等当加热时同样也将因产生裂解而失重。因此,本方法也不适用于含有上述在热解温度下产生失重物质的混炼胶和硫化橡胶。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定(GB/T 3516—2006,mod ISO 1407:1992)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,mod ISO 3696:1987)

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及制样方法(GB/T 15340—1994,idt ISO 1795:1992)

GB/T 17783 硫化橡胶样品和试样的制备——化学试验(GB/T 17783—1999, idt ISO 4661-2:1987)

3 原理

称取用适当的溶剂抽提过的橡胶试样,置于石英舟中,在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮气流中热解,冷却、称量。热解失重即代表总烃含量。

4 试剂和溶液

除非另有说明,分析过程中,只能使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 三级标准的蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 氮气:干燥且所含氧气的体积分数应小于 2×10^{-5} ,对不符合要求的氮气要进行纯化。

注:如氮气纯度达不到要求,可将气体依次通过分别盛有焦性没食子酸溶液(4.8)、硫酸溶液(4.2)的洗气瓶。

4.2 硫酸溶液: $\rho = 1.84 \text{ Mg/m}^3$ 。

4.3 二甲苯(分析纯)。

4.4 丙酮(GB/T 686)。

4.5 二氯甲烷(GB/T 16983)。

4.6 乙醇-甲苯共沸液(ETA):将7体积无水乙醇和3体积甲苯混合。也可将7体积工业乙醇和3体积甲苯混合后,加入无水氧化钙,煮沸并回流4h,蒸馏,收集与共沸物沸点不超过 1°C 的馏分用于试验。

4.7 氢氧化钾溶液:500 g/L。

4.8 焦性没食子酸溶液:将30g焦性没食子酸溶于100mL氢氧化钾溶液(4.7)中,用时制备。

5 仪器和装置

实验室常规仪器、装置和以下仪器、装置:

5.1 石英舟:长50mm~60mm,带柄。

5.2 热解法测定总烃含量装置见图1,由以下部件构成。

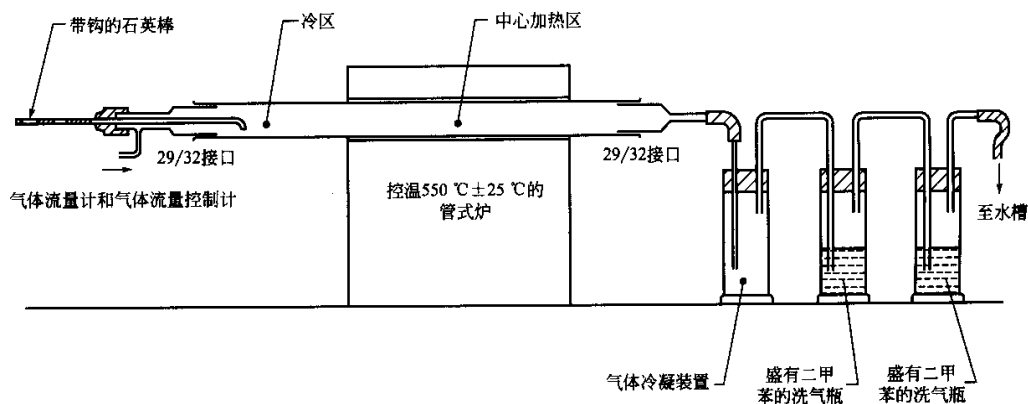


图1 热解法测定总烃含量装置

5.2.1 燃烧管:由石英或不透气的含铝陶瓷制成,与石英舟(5.1)配套使用,其内径满足使石英舟容易被推入或取出的要求。燃烧管至少要比管式炉(5.2.2)长30cm,管子的一端应配有氮气导入系统,另一端应配有热解过程中产生的气体的导出系统。

5.2.2 水平管式炉:其内径满足将燃烧管(5.2.1)推入到管式炉的加热区域的要求,管式炉用电加热,可控温在 $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$,并配有温度指示装置。

5.2.3 带钩的石英棒:带钩的石英棒应有足够的长度可以穿过整个燃烧管(5.2.1)和进气管(5.2.4),棒的直径应以与进气管中橡胶管保持紧密接触为标准。

5.2.4 进气管:进气管配有短弹性管(如橡胶管),弹性管中可以紧紧插入石英棒(5.2.3),但仍可以推入和拉出燃烧管(5.2.1),从进气管侧管供氮气。进气系统所用管材应由增塑PVC或其他对氧和水蒸气低渗透的材料制成。

进气管还需连有流量计、气体流量控制器。

5.2.5 气体吸收装置:气体吸收装置由与燃烧管(5.2.1)出口相连接的橡胶管、一个气体冷凝装置和两个盛有二甲苯的洗气瓶组成。

5.3 抽提装置,符合GB/T 3516规定。

5.4 干燥器。

5.5 电热恒温干燥箱;可控温度范围 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6 取样和制样

6.1 生胶:按 GB/T 15340 取样和制样。

6.2 混炼胶:按 GB/T 17783 规定的硫化橡胶的取样和制样方法进行。

6.3 硫化橡胶:按 GB/T 17783 取样和制样。

6.4 从按 6.1~6.3 制备的实验室样品中至少取 1.5 g 样品,为了代表整个样品,建议从多个部位取样。

7 试验步骤

7.1 将橡胶通过辊距不超过 0.5 mm 的开炼机六次,从压出胶片上剪下 0.1 g~0.5 g 试样,如果样品不能均匀通过开炼机,则将样品切成厚度不超过 1 mm 的胶片。

7.2 按 GB/T 3516 规定的方法,准确称取一定质量的试样(精确至 0.1 mg),记为 m_0 。

注:称样前将试样剪碎有利于抽提,为此可将试样在最小辊距下通过开炼机后剪碎。

7.2.1 生胶和硫化橡胶:用丙酮(4.4)抽提 4 h 或直至与试样接触的抽提液无色为止。如果胶料中含有沥青等丙酮不能完全溶解的物质,则用二氯甲烷(4.5)抽提 4 h 或直至与试样接触的抽提液无色为止。

7.2.2 混炼胶:混炼胶不能用二氯甲烷抽提,可以采用 ETA(4.6)代替丙酮和二氯甲烷按 7.2.1 抽提。

7.3 从滤纸中取出已抽提过的试样,待溶剂挥发尽后放在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱(5.5)中烘干。

7.4 将干燥后的试样放入一恒重石英舟(5.1)内,称量(精确至 0.1 mg),记为 m_1 ,再放入燃烧管(5.2.1)靠近氮气入口处。

7.5 用入口连接器塞紧燃烧管口,并与氮气(4.1)连接,将燃烧管移入已加热至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的管式炉(5.2.2)中,但让舟处在燃烧管冷端,管子的另一端与气体吸收装置(5.2.5)相连。

7.6 以 $200\text{ cm}^3/\text{min}$ 流速将氮气通入燃烧管,通氮气 5 min 以上以便清除燃烧管内的空气。

7.7 降低氮气流速至约 $100\text{ cm}^3/\text{min}$,在 5 min 之内慢慢将石英舟移到燃烧管中心加热区。

7.8 让石英舟放在中心加热区保持 10 min,使试样完全裂解。

7.9 将石英舟移至燃烧管的冷端,冷却 10 min,并保持燃烧管继续通氮气。

7.10 将石英舟取出并放入干燥器(5.4)内,关闭氮气,冷却 30 min 后,称量(精确至 0.1 mg),记为 m_2 。

7.11 进行平行试验。

8 计算和分析结果的表述

总烃含量 X 以橡胶的质量分数计,数值以 % 表示,按下式计算:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100$$

式中:

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

m_1 ——石英舟加抽提后试样的质量,单位为克(g);

m_2 ——在氮气中加热后石英舟和内容物的质量,单位为克(g)。

注 1:试样可以从预先已抽提过的胶料中剪取,此时由溶剂抽出量的修正可以得到试样质量 m_0 。

注 2:若购买的炭黑中含有任何不能被抽出,但在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可挥发的物质,它在氮气中裂解时亦会失去。因此,所求总烃含量最终结果会偏高,此时若炭黑品种和生产厂家是已知的,则可以进行适当修正。

9 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准的名称、编号；
 - b) 样品的名称、产地(或来源)、批号、生产日期等；
 - c) 抽提时采用的溶剂；
 - d) 两个结果的平均值；
 - e) 测定中观察到的异常现象；
 - f) 与规定试验步骤的差异；
 - g) 试验人员；
 - h) 试验日期。
-