

中华人民共和国国家标准

GB/T 29613.1—2013/ISO 7270-1:2003

橡胶 裂解气相色谱分析法 第1部分：聚合物（单一及并用）的鉴定

Rubber—Analysis by pyrolytic gas-chromatographic methods—
Part 1: Identification of polymers (single polymers and polymer blends)

(ISO 7270-1:2003, IDT)

2013-07-19 发布

2013-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 29613《橡胶 裂解气相色谱分析法》分为两个部分：

——第1部分：聚合物(单一及并用)的鉴定；

——第2部分：橡胶：苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定。

本部分为GB/T 29613的第1部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用国际标准ISO 7270-1:2003《橡胶 裂解气相色谱分析方法 第1部分：聚合物(单一及并用)的鉴定》及其技术勘误ISO 7270-1:2003/Amd. 1:2010。

与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

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

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本部分起草单位：安徽佳通轮胎有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院兰州化工研究中心、赛轮股份有限公司、中油股份独山子石化分公司研究院、北京橡胶工业研究设计院。

本部分主要起草人：林俊、吴金翠、薛慧峰、王芳、刘爱芹、王德玉、孙枫、王文祥、周乃东、吕佳萍。

橡胶 裂解气相色谱分析法

第1部分:聚合物(单一及并用)的鉴定

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

GB/T 29613 的本部分规定了在相同测试条件下,根据裂解气相色谱图,鉴定生胶、硫化胶或未硫化胶中聚合物单一及并用的方法。本部分可以用于单一橡胶或并用橡胶的定性分析,但有某些聚合物不能区分,在下文中有讨论。本部分不能用于定量分析。

本部分适用于单一聚合物的鉴定。当聚合物混合物的裂解色谱图中有一个特征的碳氢化合物时,此方法也适用于聚合物混合物的鉴定,详细描述见第4章。此方法也适用于其他类型聚合物的鉴定,但分析者应加以验证。

注:使用本部分时,要求操作者对气相色谱应具有一定的理论知识和实践经验,以便能够正确地实施本部分所规定的操作和解析所得的试验结果。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5576—1997 橡胶和胶乳命名法(ISO 1629:1995, IDT)

ISO 1407:1992 橡胶 溶剂抽出物的测定(Rubber—Determination of solvent extract)

3 原理

在预先设定好的裂解色谱条件下,对生胶或硫化胶及混炼胶进行裂解,其裂解产物导入到气相色谱仪进行分析,得到的色谱图作为该物质的裂解色谱图。在相同的裂解色谱条件下,用未知橡胶和已知橡胶(或已知并用橡胶)的裂解色谱图进行比较鉴定。

4 橡胶聚合物(单一或并用)

4.1 概要

下列橡胶分组按照 GB/T 5576—1997 进行。

4.2 M 组

a) 氯化聚乙烯(CM)和氯磺化聚乙烯(CSM)。

注:裂解色谱图不能用于鉴别氯化聚乙烯和氯磺化聚乙烯。

b) 乙丙橡胶(二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶);乙烯-丙烯共聚物(EPM)和乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物(EPDM)。

注：当裂解色谱图中出现二烯烃单体的特征峰时，裂解色谱图也可以用于区分三元共聚物与二元共聚物。

c) 丙烯酸酯类橡胶(ACMs)。

4.3 O 组

氯醚橡胶(CO)，共聚氯醚橡胶[二元共聚物(ECO)和三元共聚物]。

注：裂解色谱图不能用于鉴别不同类型的氯醚橡胶。

4.4 Q 组

硅橡胶类(聚硅氧烷)。

4.5 R 组

a) 聚丁二烯橡胶(BR)。

注：裂解色谱图不能用于鉴别含有不同异构体的丁二烯橡胶。

b) 氯丁橡胶(CR)。

注：裂解色谱图不能用于鉴别各种类型的氯丁橡胶，或从被氯化的橡胶中区分氯丁橡胶。

c) 丁基橡胶：异丁烯-异戊二烯共聚物(IIR)。

注：裂解色谱图不能鉴别丁基橡胶、卤化丁基橡胶或聚异丁烯。

d) 聚异戊二烯橡胶：天然橡胶(NR)或合成异戊橡胶(IR)。

注：裂解色谱图不能鉴别天然异戊二烯橡胶与合成异戊二烯橡胶。

e) 丁腈橡胶：丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR)。

注：在某些情况下，裂解色谱图能够鉴别丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶。但是，丁腈橡胶和聚丁二烯橡胶并用或不同类型丁腈橡胶间并用时，裂解色谱图不能与单一的丁腈橡胶区分鉴别。

f) 丁苯橡胶：苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)。

注：在某些情况下，裂解色谱图能够鉴别嵌段共聚丁苯橡胶和无规共聚的丁苯橡胶。但是，丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶并用或不同类型丁苯橡胶并用时，裂解色谱图不能与单一的丁苯橡胶区分鉴别。

4.6 并用橡胶

除丁苯橡胶(SBR)和聚丁二烯橡胶(BR)并用物不能鉴定外，本方法可以鉴定以下橡胶聚合物的并用：

- a) 聚异戊二烯橡胶(NR 或 IR)；
- b) 聚丁二烯橡胶(BR)；
- c) 丁基橡胶类(IIRs)；
- d) 丁苯橡胶类(SBRs)。

5 试剂

所用试剂应为分析纯。

5.1 抽提用溶剂

可以使用以下试剂(见 7.2)：

- 5.1.1 丙酮。
- 5.1.2 甲醇。
- 5.1.3 丁酮。

5.2 载气

5.2.1 氮气。

5.2.2 氦气。

5.3 火焰离子检测器所用气体

氢气和纯化后的压缩空气。

6 仪器

6.1 抽提器

详见 GB/T 3516 规定。

6.2 裂解/气相色谱系统

6.2.1 概要

用于获取裂解色谱图的设备由裂解器、气相色谱仪、气相色谱柱和数据处理系统四部分组成。

6.2.2 裂解器

以下电加热型裂解器均适用。

6.2.2.1 微型炉裂解器:试样在石英管中裂解。

6.2.2.2 居里点裂解器:将试样置于铁磁性材料包裹的进样器(裂解探头)中,加热到居里点温度使试样裂解。

6.2.2.3 铂金丝裂解器:将试样置于铂金丝缠绕的进样器(裂解探头)中,加热试样使其裂解。

6.2.3 气相色谱仪

带有氢火焰离子检测器(FID)或热导检测器(TCD)的色谱仪均适用于本部分。

选择性检测器,例如电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)、火焰热离子检测器(FTD)、原子发射光谱检测器(AED)都能给出有用的信息。为了鉴定裂解产物,也可以使用质谱检测器。

6.2.4 色谱柱

不同长度、直径、固定相或固定液的色谱柱均适用于本部分,关键在于色谱柱对挥发性裂解产物要具有良好的分离效果。

注 1: 具有良好分离效果的毛细管柱均适用,但是并非必要条件。

注 2: 含有非极性聚二甲基硅氧烷和用二苯基、氨基丙基苯基或其他基团部分改性的中极性聚硅氧烷毛细管柱均适用。

注 3: 通常毛细管柱只需要简单的评价,而使用极性和非极性的填充柱时有必要经常性地评价。

操作条件的选择取决于所使用的色谱柱。附录 A 中表 A.1 列出了本部分中所含聚合物的裂解色谱图号查询表,表 A.2~表 A.5 列出了使用极性和非极性色谱柱时裂解气相色谱的参考操作条件,得到的裂解色谱图见图 A.1~图 A.44。其中由表 A.2 操作条件得到的色谱图见图 A.1~图 A.15,由表 A.3 操作条件得到的色谱图见图 A.16~图 A.27,由表 A.4 操作条件得到的色谱图见图 A.28~图 A.32,由表 A.5 操作条件得到的色谱图见图 A.33~图 A.44。

6.2.5 数据处理系统

可使用记录仪、色谱积分仪或色谱工作站进行数据处理。

7 测试步骤

7.1 要确保测试条件相同,这样才能准确比较未知聚合物的裂解色谱图与参考裂解色谱图。

7.2 建议对试样进行抽提,以除去可能影响色谱分离效果的添加剂。对于充油橡胶,填充油的抽提是非常必要的,否则填充油会严重干扰裂解色谱图。按照 ISO 1407:1992 规定的方法 A 或者方法 B 进行抽提。所选择的溶剂(5.1)不能与聚合物发生反应,而且应尽可能除去添加剂。抽提后,干燥试样,否则残留溶剂可能会干扰裂解产物(见 8.4)。

7.3 取样量应适宜。通常质量在 0.1 mg~5 mg 之间,为了获得良好的重复性,测试样品的尺寸应尽可能地小。

7.4 将试样放入裂解器(6.2.2)中进行裂解。对微型炉裂解器或居里点裂解器,适宜的温度范围是 400 °C~800 °C,对于铂金丝裂解器,适宜的温度范围是 800 °C~1 200 °C。

7.5 记录裂解色谱图,并将测试样品的裂解色谱图与在同一条件下获得的已知单一聚合物或聚合物混合物的裂解色谱图进行比较。

8 结果分析

8.1 每个聚合物都可以通过其主要裂解峰的保留时间来表征。有些聚合物裂解后产生特征性的碳氢化合物,其定性相对比较容易。此类型聚合物及其裂解产物如下:

- a) 聚异戊二烯橡胶:天然橡胶(NR)或合成异戊橡胶(IR),主要裂解产物为异戊二烯和 1-甲基-4-异丙烯基环己烯(异戊二烯二聚体);
- b) 丁苯橡胶(SBR):主要裂解产物为丁二烯、4-乙烯基-1-环己烯(丁二烯二聚体)和苯乙烯;
- c) 聚丁二烯橡胶(BR):主要裂解产物为丁二烯、4-乙烯基-1-环己烯(丁二烯二聚体);
- d) 丁基橡胶(IIR):主要裂解产物为异丁烯。

8.2 有些聚合物裂解并不产生特征性的碳氢化合物,这时需要仔细查看该聚合物的裂解色谱图,同时做一些辅助检测,如卤素和氮素的测试,这有助于进一步的鉴定。

8.3 未知聚合物的特征碳氢化合物的鉴定可以通过与已知聚合物混合物裂解色谱图保留时间的比较,或者与直接用纯的碳氢化合物所得的色谱图来比较。结果可以用列表表述,以便参考。

8.4 分析者应知道,哪些添加剂可能未被抽出,这些添加剂中哪些会对色谱图产生干扰,哪些不会。

9 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 待测样品的详细说明;
- b) 使用的裂解器的类型;
- c) 裂解温度;
- d) 使用的气相色谱条件;
- e) 使用的数据处理系统;
- f) 样品中所检测到的橡胶或并用橡胶的名称。

附录 A
(规范性附录)

推荐的不同色谱柱条件及此条件下的色谱图号和查询表

表 A.1 本部分中所含聚合物的裂解色谱图号查询表

组	橡胶名称	图号			
		微型炉裂解器	居里点裂解器	微型炉裂解器	居里点裂解器
		中极性毛细管柱	中极性毛细管柱	极性填充柱	非极性填充柱
M 组					
CM	氯化聚乙烯	1	—	—	—
CSM	氯磺化聚乙烯	2	16	—	33
EPM	二元乙丙橡胶	3	—	—	—
EPDM	三元乙丙橡胶	4	17	—	34
ACM	丙烯酸酯类橡胶	5	18	28	35
O 组					
CO	氯醚橡胶	6	19	—	36
Q 组					
	聚硅氧烷	7	20	—	37
R 组					
BR	聚丁二烯橡胶	8	21	—	38
CR	氯丁烯橡胶	9	22	29	39
IIR	丁基橡胶	10	23	—	40
XIIR	卤化丁基橡胶	11	—	—	—
NR 或 IR	天然橡胶或合成异戊橡胶	12	24	30	41
NBR	丁腈橡胶	13	25	31	42
HNBR	氢化丁腈橡胶	14	26	—	43
SBR	丁苯橡胶	15	27	32	44

表 A.2 微型炉裂解器-毛细管色谱柱法的推荐操作条件

裂解	裂解器 裂解温度	微型炉裂解器 600 ℃
色谱柱	固定液 膜厚 柱内径 柱长	5%二苯基聚硅氧烷 Ultra ALLOY-5 1.0 μm 0.25 mm 30 m
色谱操作条件	载气 进样口温度 检测器类型 检测器温度	He 320 ℃ FID 350 ℃
程序升温	50 ℃, 恒温 2 min, 然后以 10 ℃/min 升至 280 ℃, 在 280 ℃ 恒温 10 min	

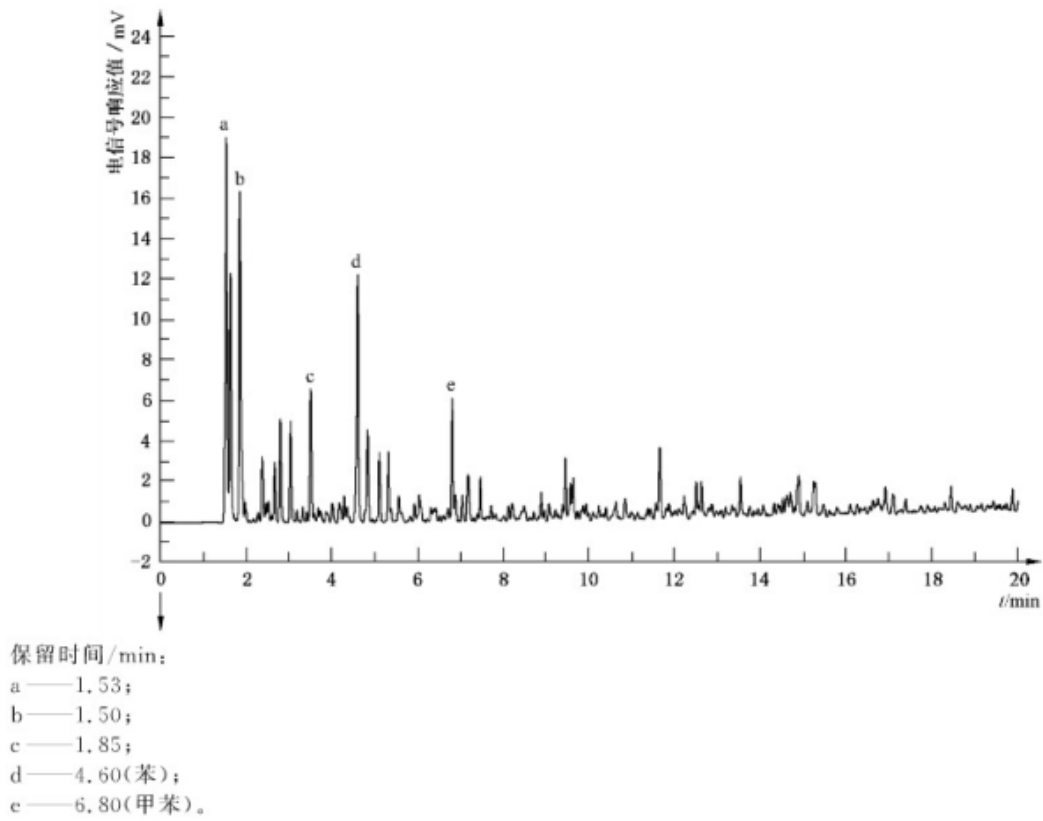


图 A.1 氯化聚乙烯(CM)

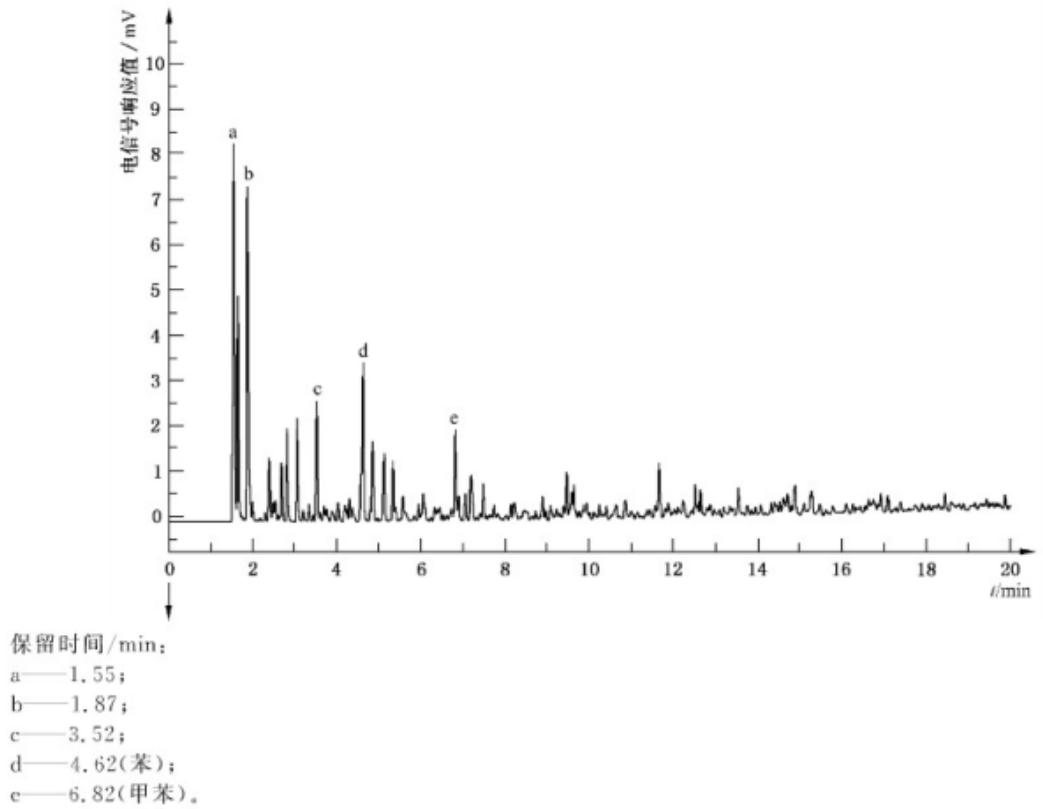


图 A.2 氯磺化聚乙烯(CSM)

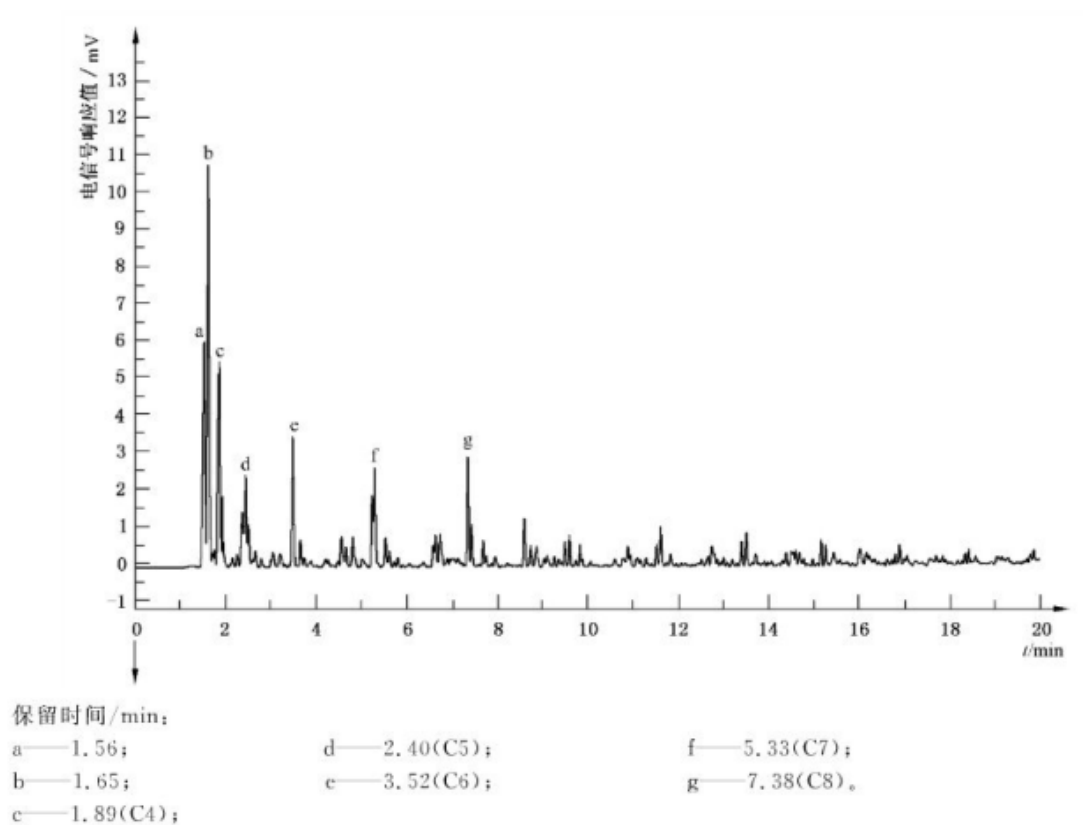


图 A.3 二元乙丙橡胶(EPM)

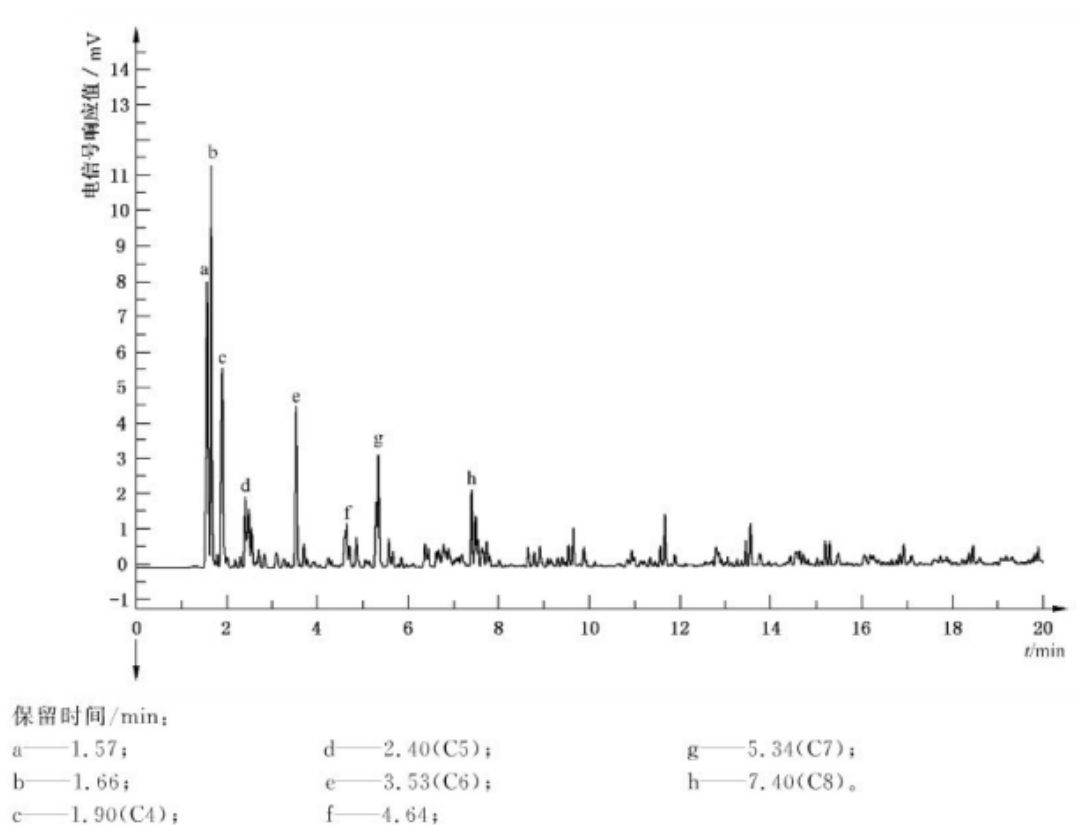


图 A.4 三元乙丙橡胶(EPDM)

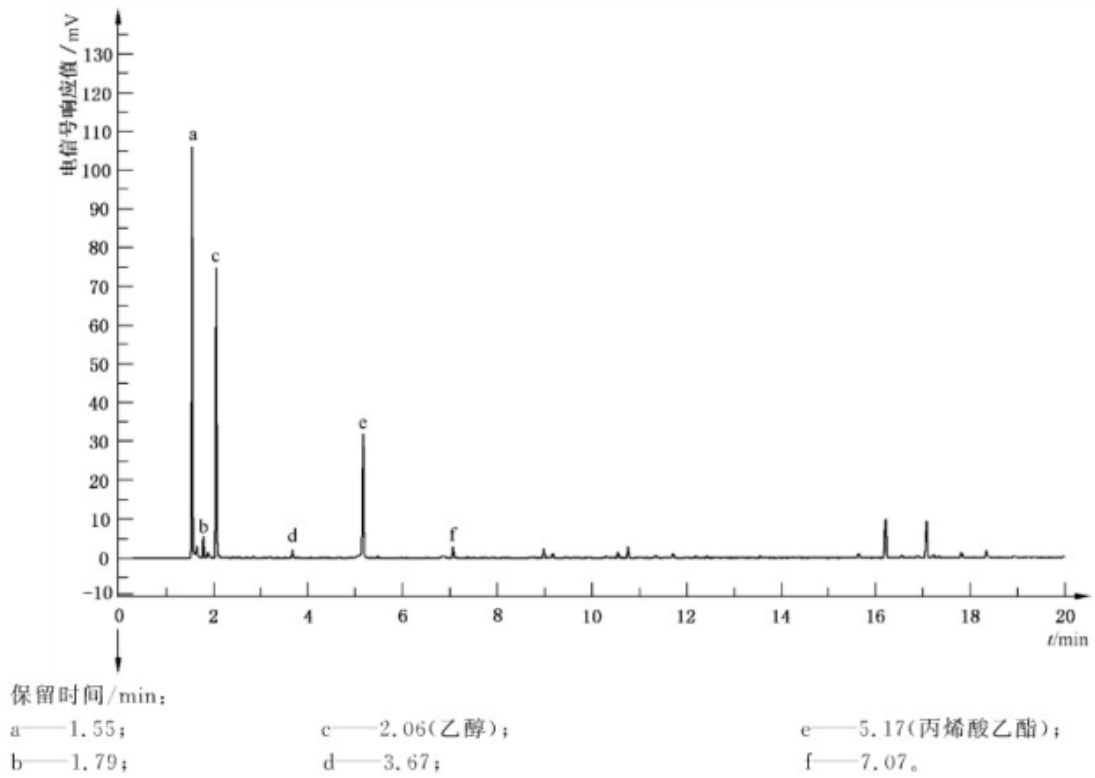


图 A.5 丙烯酸酯橡胶(ACM)

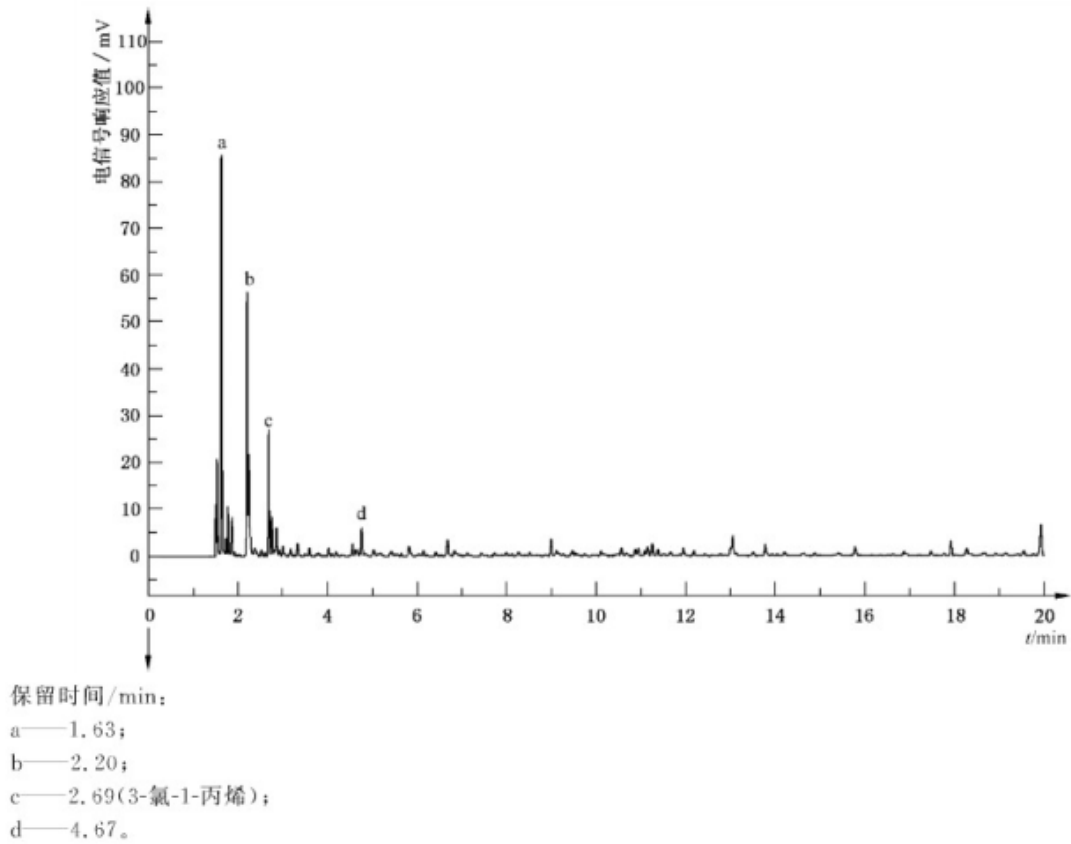
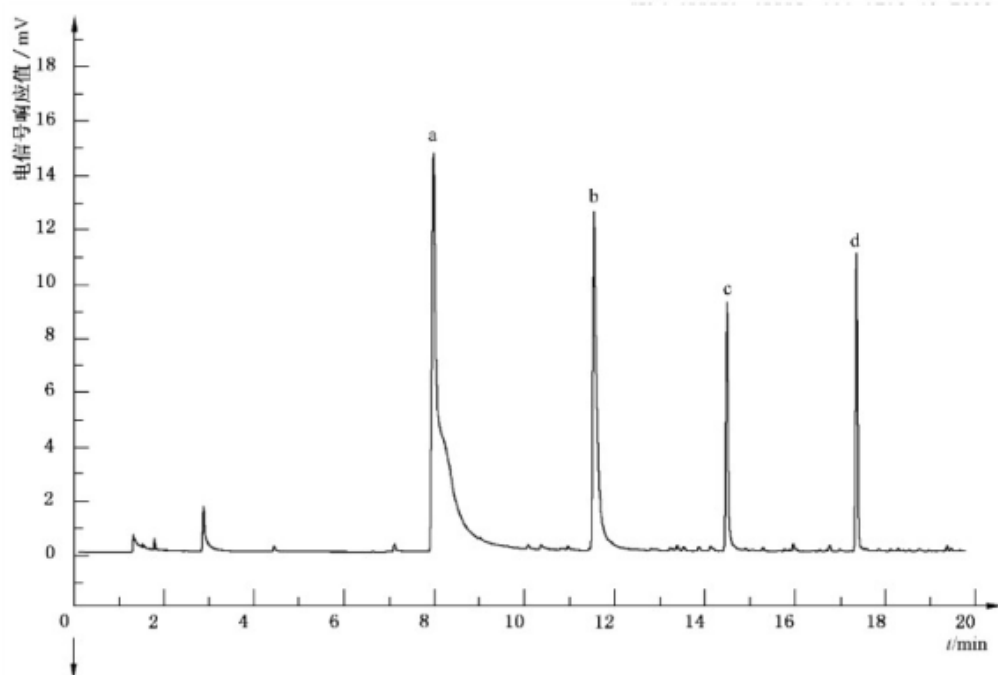


图 A.6 氯醚橡胶(CO)



保留时间/min:

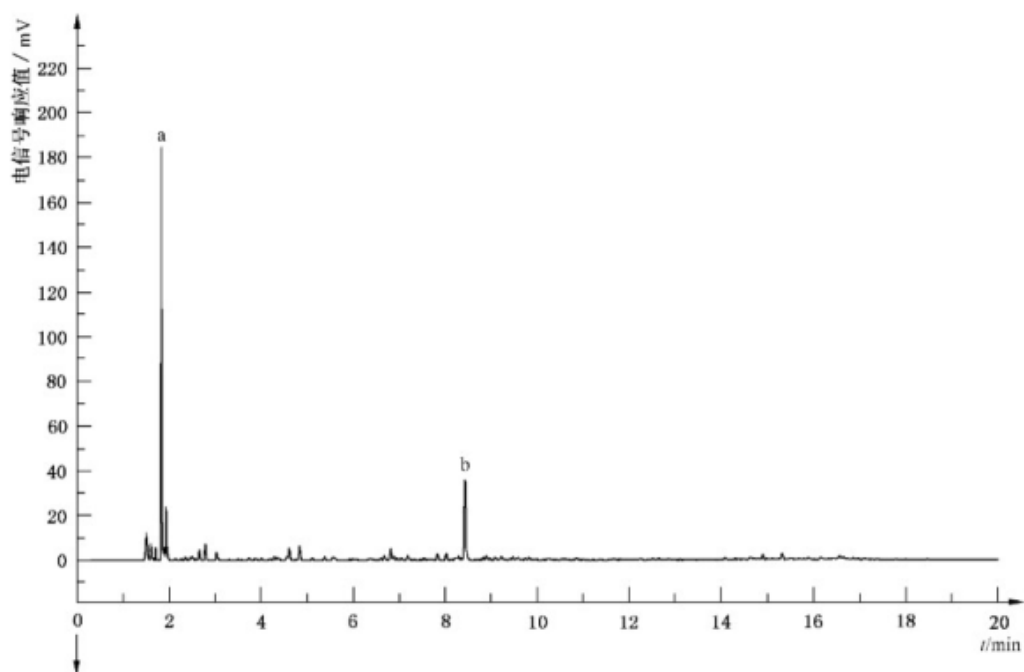
a——8.17($n=3$);

b——11.75($n=4$);

c——14.70($n=5$);

d——17.59($n=6$)。

图 A.7 硅橡胶: $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n$

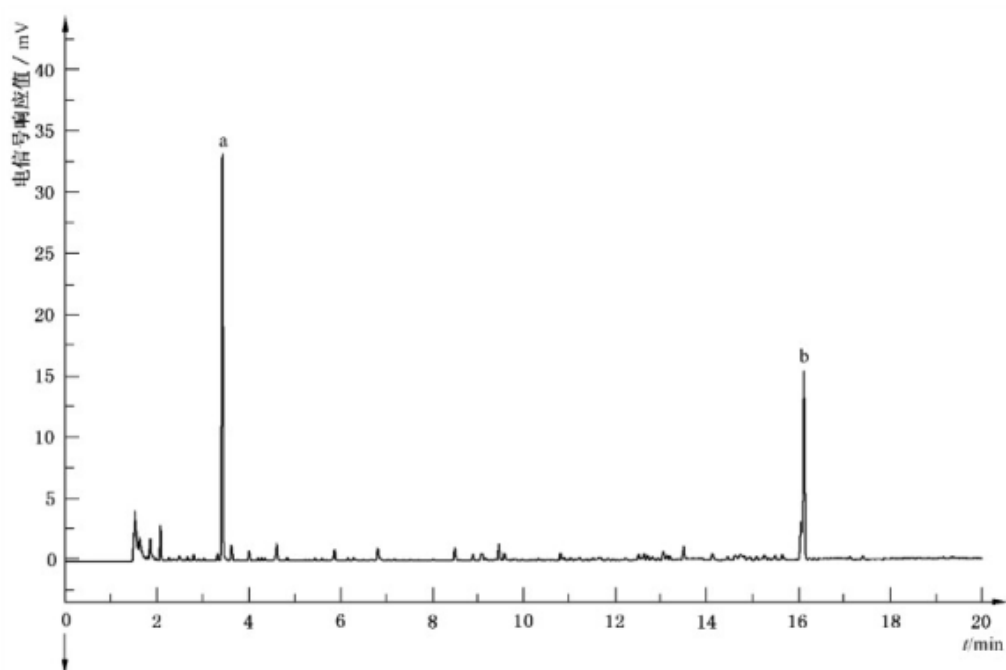


保留时间/min:

a——1.84(丁二烯);

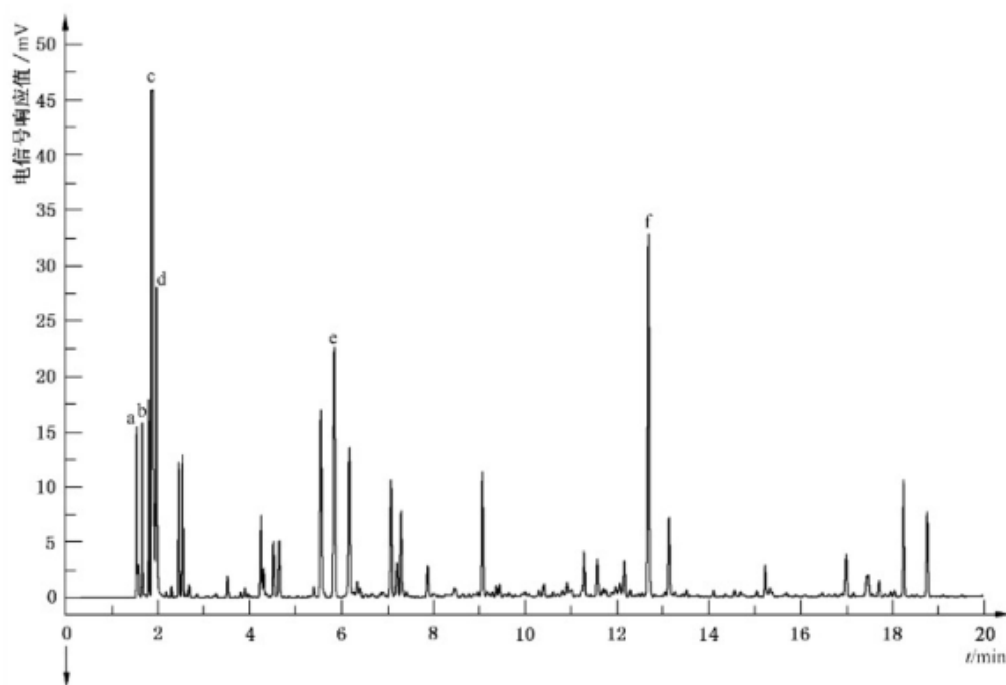
b——8.43(4-乙烯基-1-环己烯)(二聚体)。

图 A.8 聚丁二烯橡胶 (BR)



保留时间/min;
a——3.43(氯丁二烯);
b——16.13(二聚体)。

图 A.9 氯丁橡胶(CR)



保留时间/min;
a——1.51; c——1.84(异丁烯); e——5.83;
b——1.78; d——1.95; f——12.69。

图 A.10 丁基橡胶(IIR)

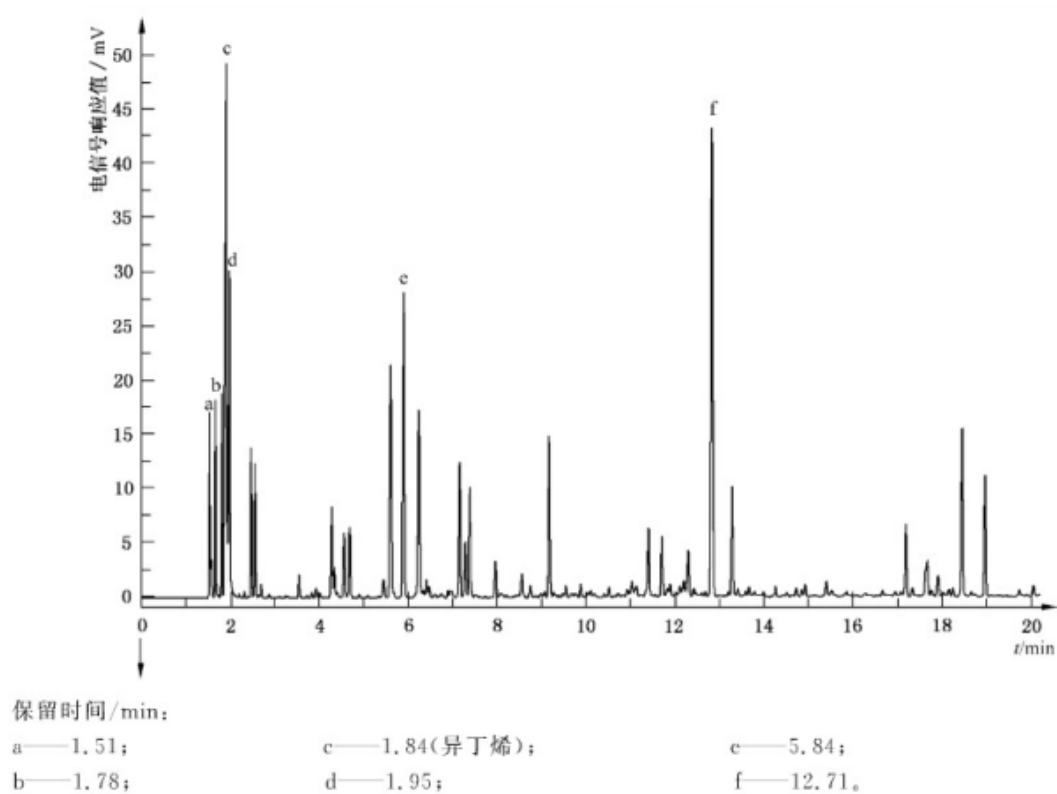


图 A.11 氯化丁基橡胶 (CIIR)

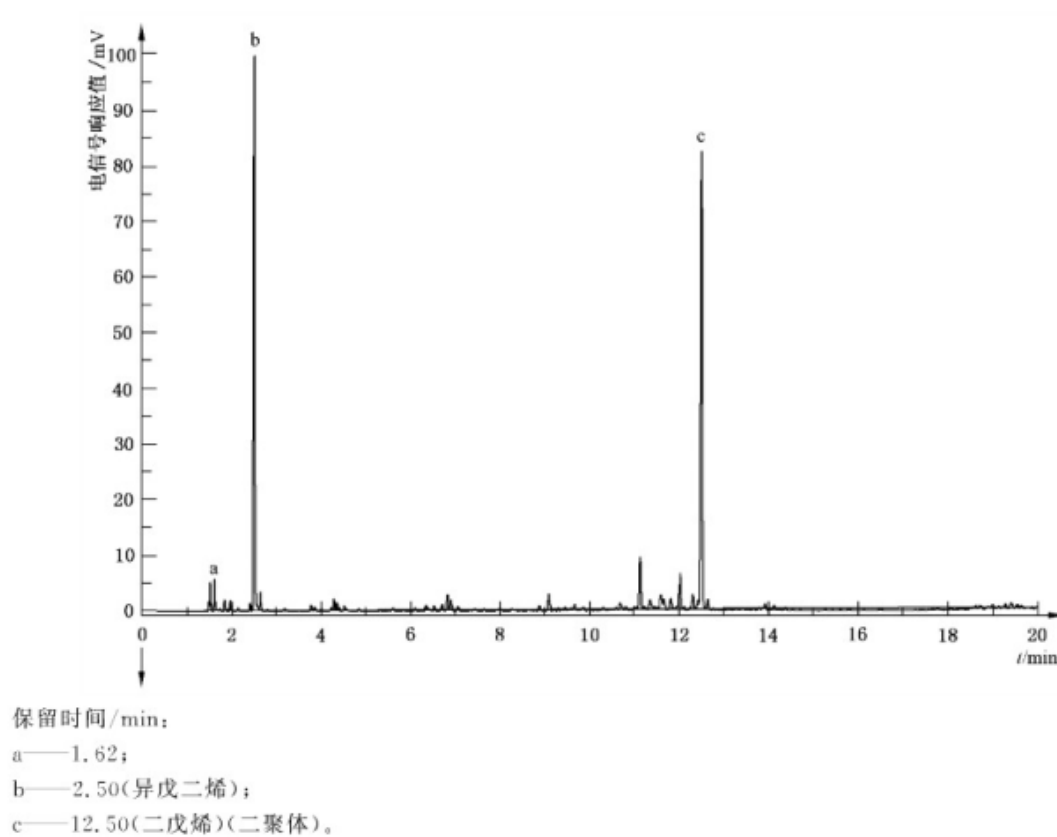


图 A.12 天然橡胶(NR)

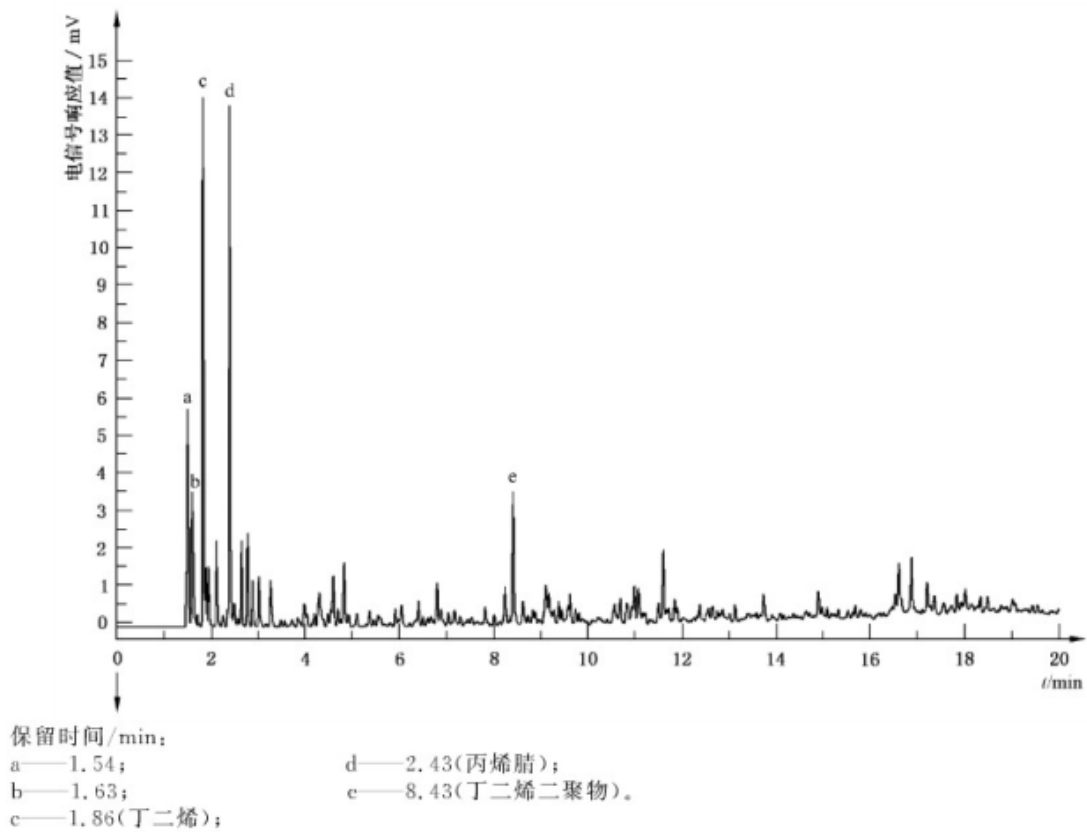


图 A.13 丁腈橡胶 (NBR)

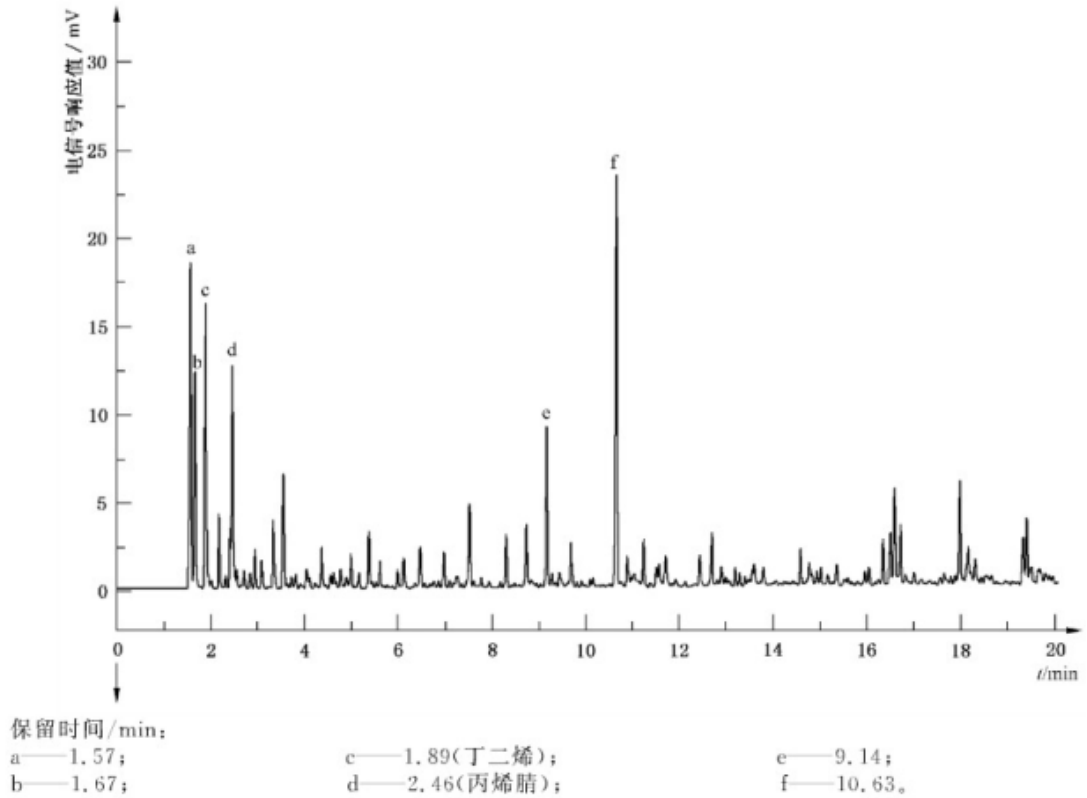
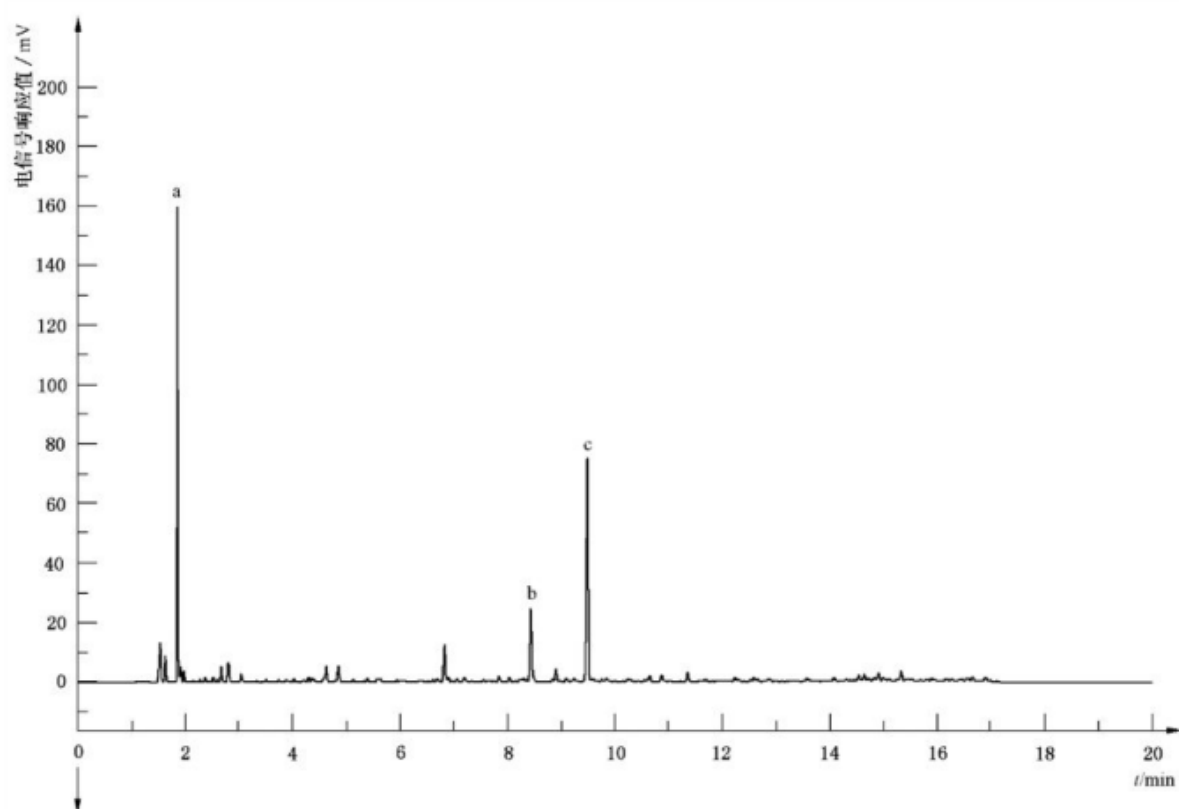


图 A.14 氢化丁腈橡胶 (HNBR)



保留时间/min:

a——1.85(丁二烯);

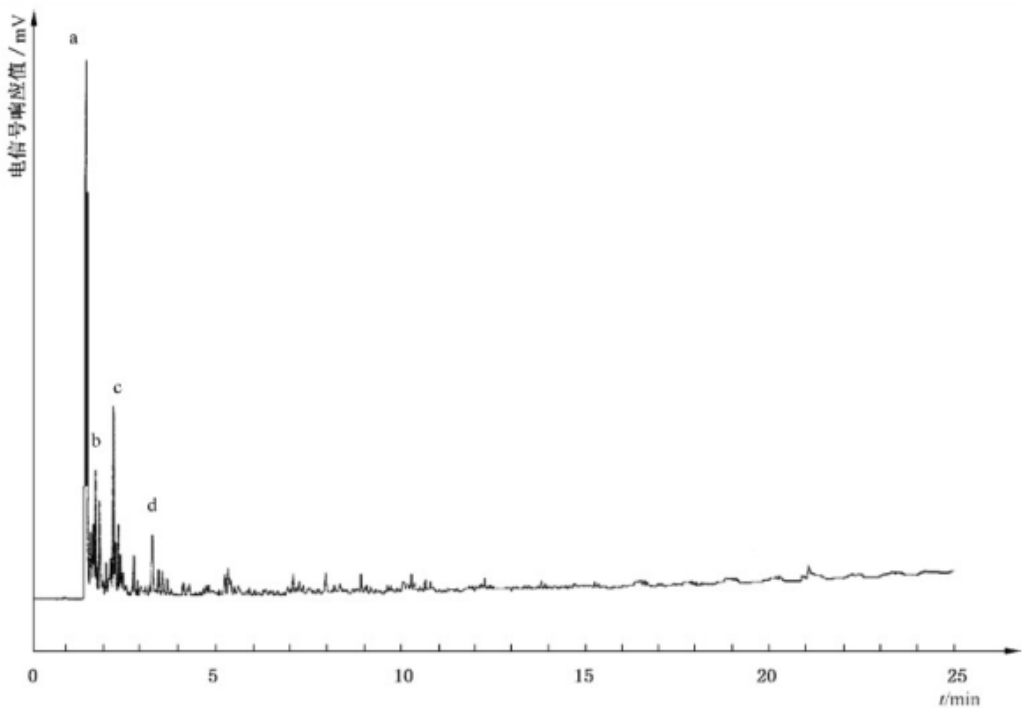
b——8.44(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物);

c——9.49(苯乙烯)。

图 A.15 丁苯橡胶 (SBR)

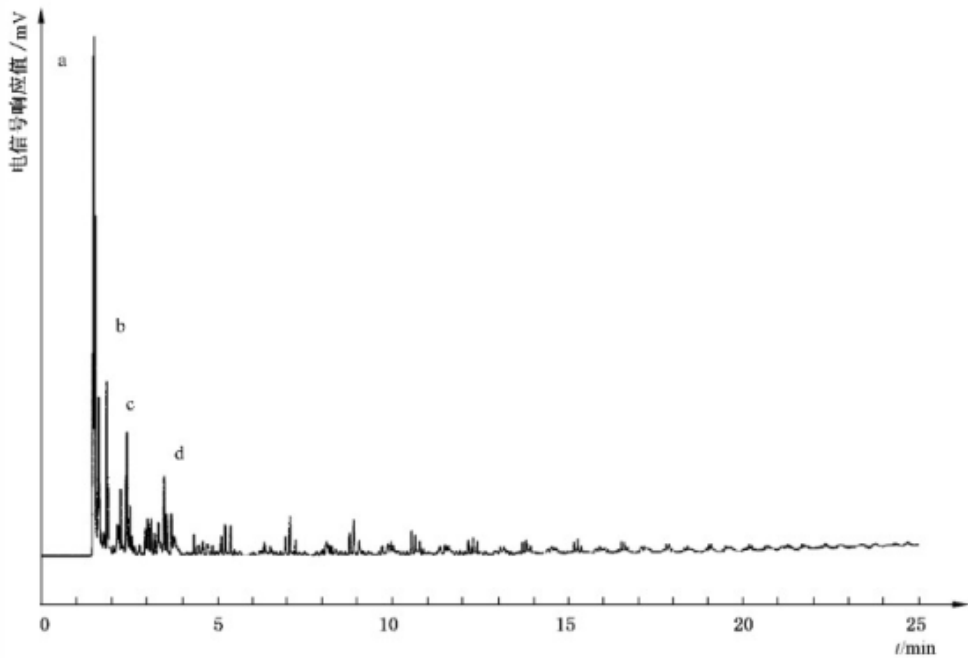
表 A.3 居里点裂解器-毛细管色谱柱的推荐操作条件

裂解	裂解器 裂解温度	居里点裂解器 590 ℃ (5 s)
色谱柱	固定相 膜厚 柱内径 柱长	5%二苯基聚硅氧烷-DB-5 ms 0.25 μm 0.25 mm 30 m
色谱操作条件	载气 进样口温度 检测器类型 检测器温度	He 280 ℃ FID 280 ℃
程序升温	50 ℃, 恒温 2 min, 然后以 10 ℃/min 升至 280 ℃, 在 280 ℃ 恒温 10 min	



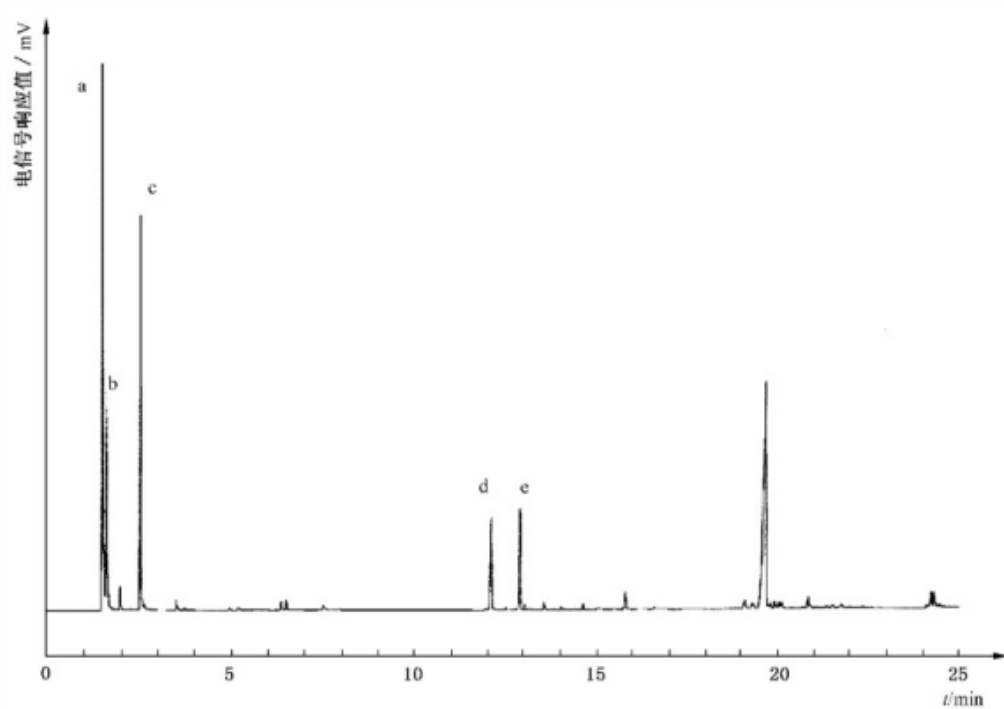
保留时间/min;
a——1.486; c——2.460;
b——1.886; d——3.360。

图 A. 16 氯磺化聚乙烯(CSM)



保留时间/min;
a——1.500; c——2.460;
b——1.886; d——3.510。

图 A. 17 三元乙丙橡胶(EPDM)



保留时间/min:

a—1.47;

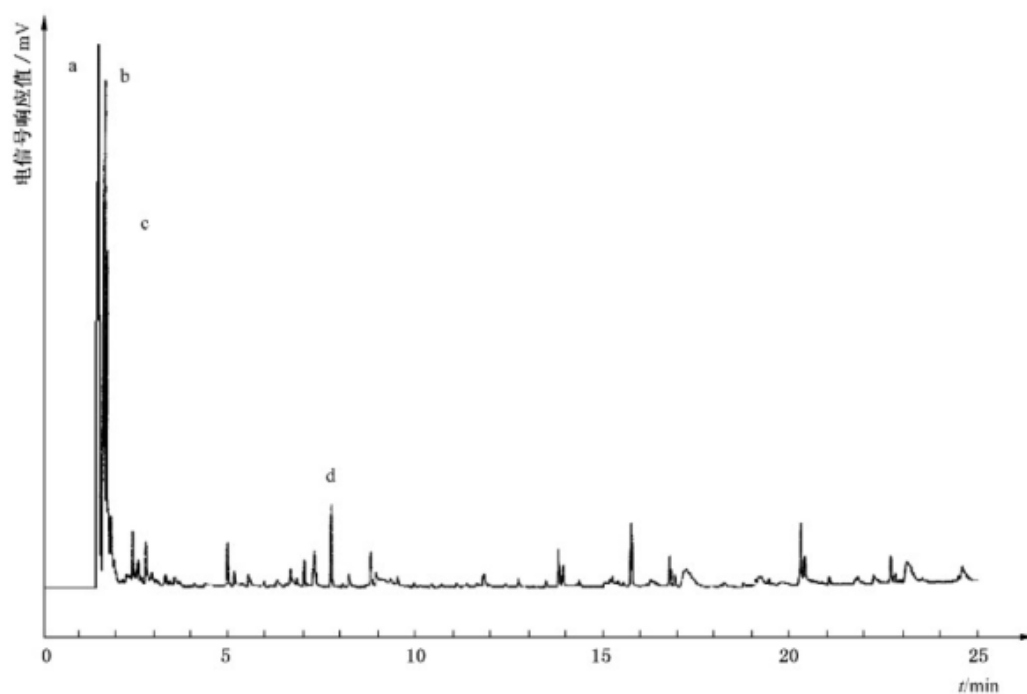
b—1.58;

c—2.52;

d—12.13;

e—12.92。

图 A.18 丙烯酸酯橡胶 (ACM)



保留时间/min:

a—1.50;

b—1.64;

c—1.73;

d—7.74。

图 A.19 氯醚橡胶 (CO)

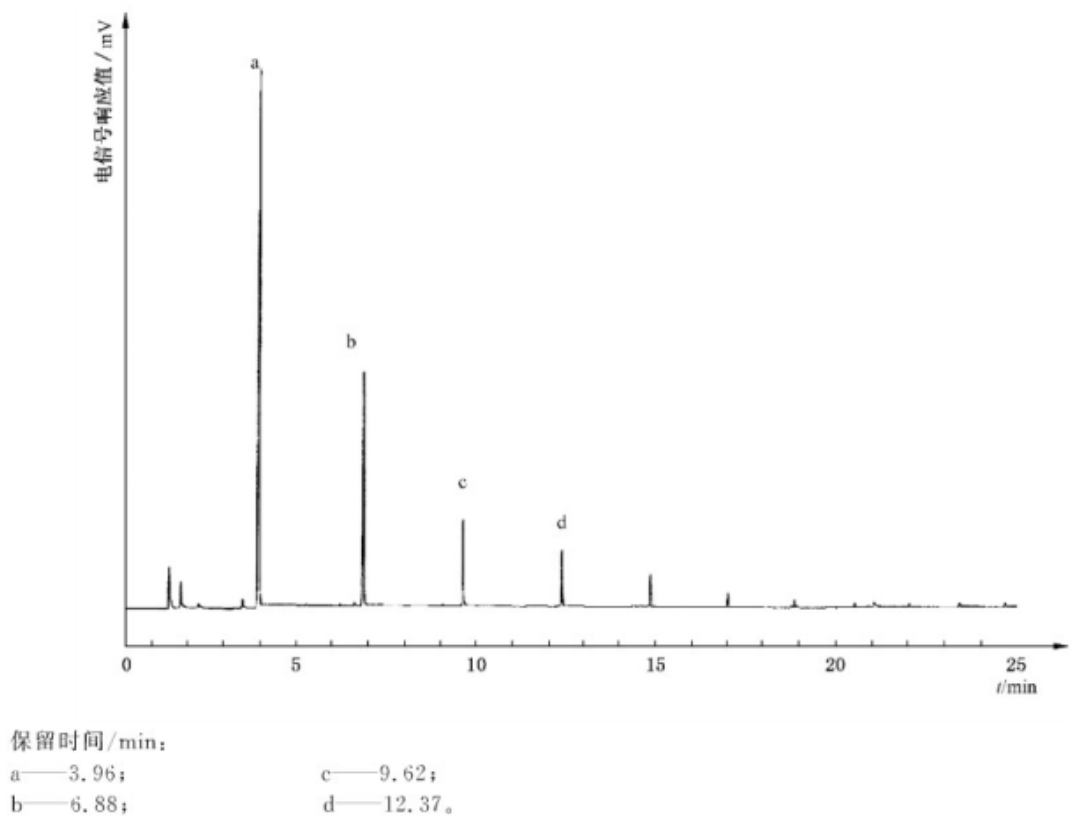


图 A.20 硅橡胶

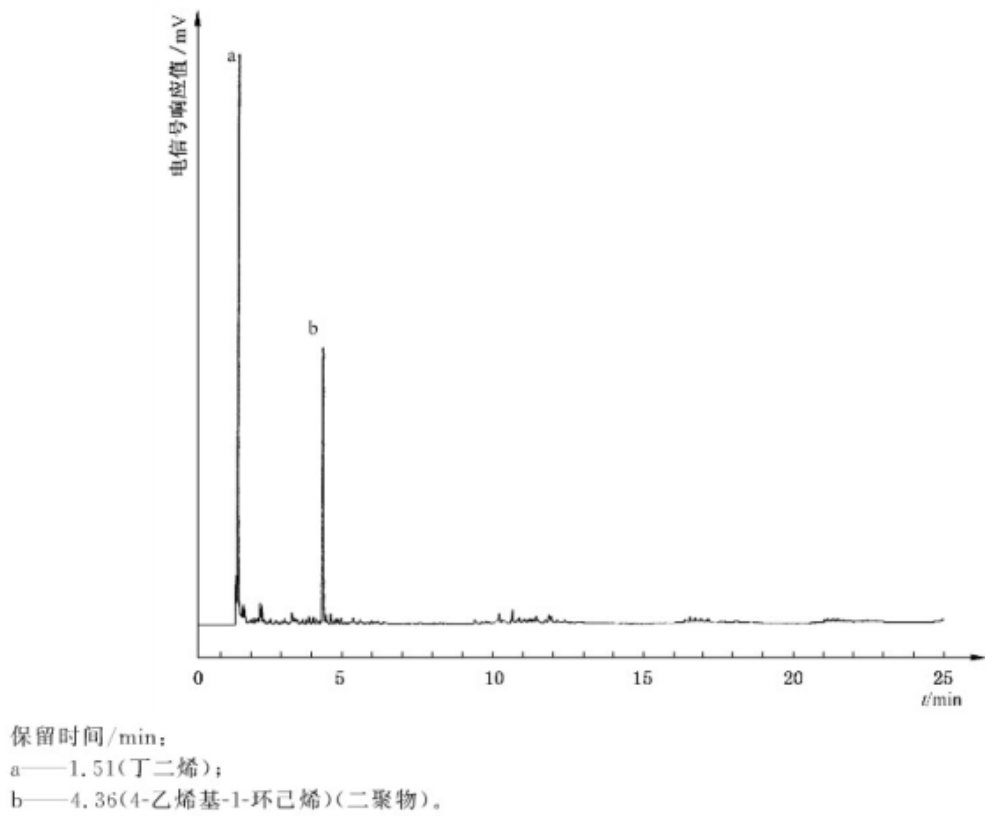
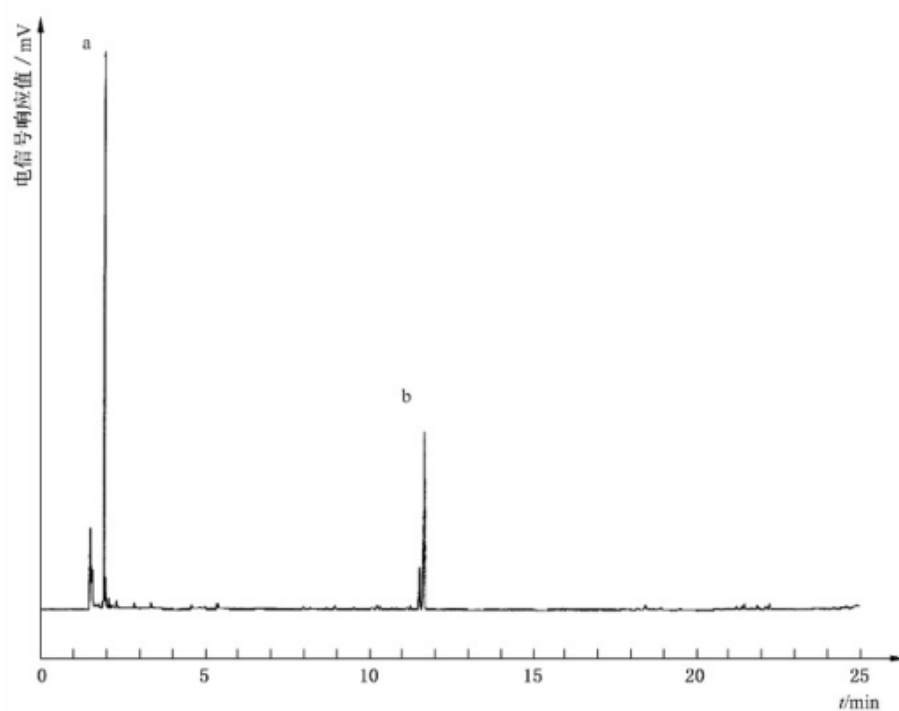
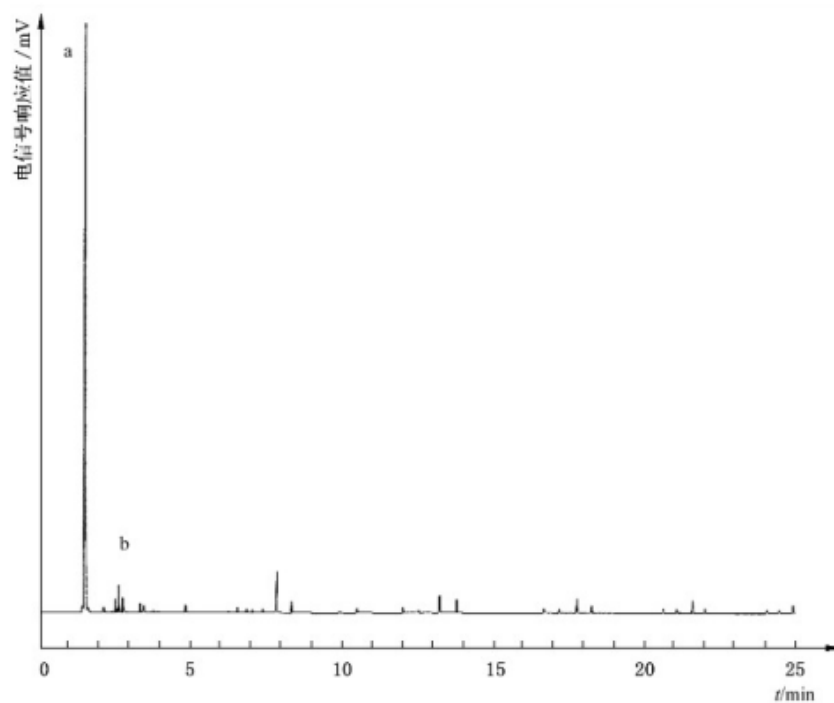


图 A.21 聚丁二烯橡胶 (BR)



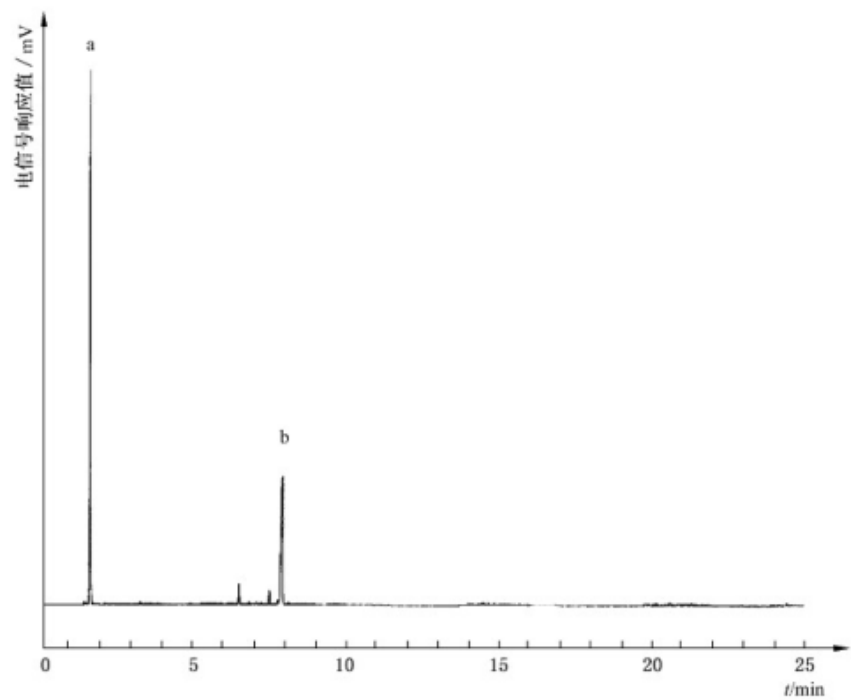
保留时间/min:
 a——1.91(氯丁二烯);
 b——11.66(二聚物)。

图 A.22 氯丁橡胶(CR)



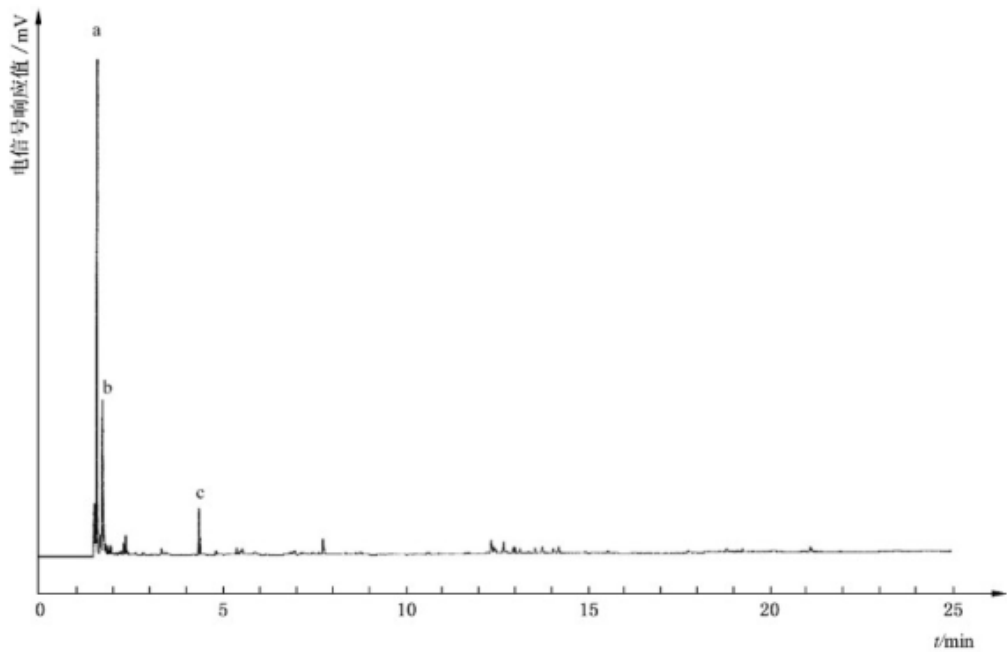
保留时间/min:
 a——1.54;
 b——2.67。

图 A.23 丁基橡胶(IIR)



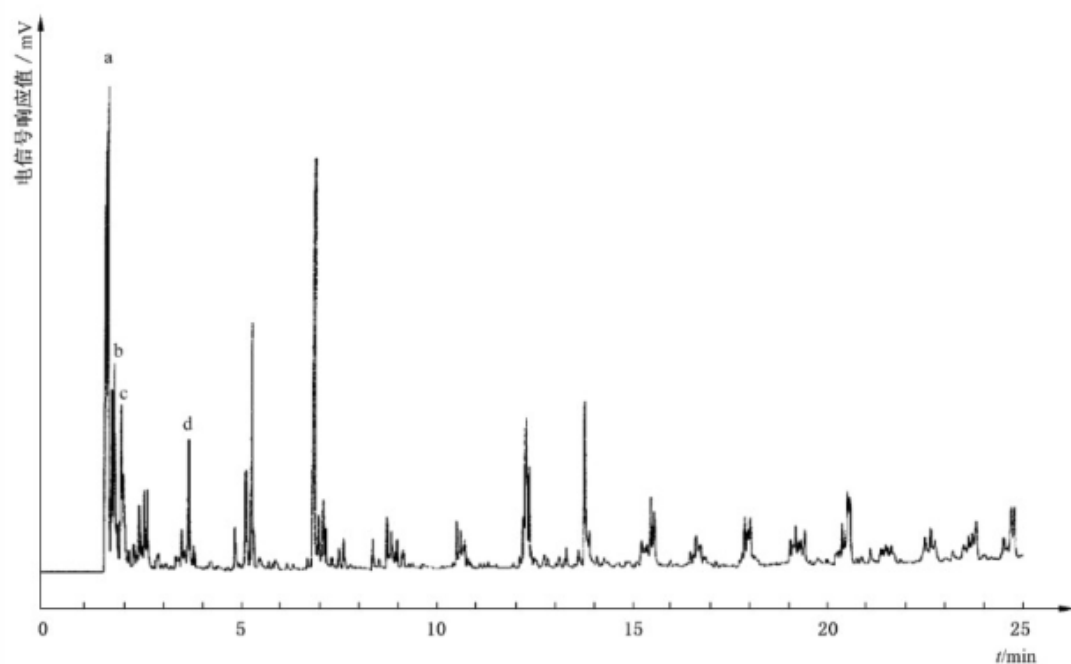
保留时间/min:
a——1.67(异戊二烯);
b——7.93(二戊烯)(二聚体)。

图 A.24 天然橡胶 (NR)



保留时间/min:
a——1.55(丁二烯);
b——1.66(丙烯腈);
c——4.34(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物)。

图 A.25 丁腈橡胶 (NBR)



保留时间/min:

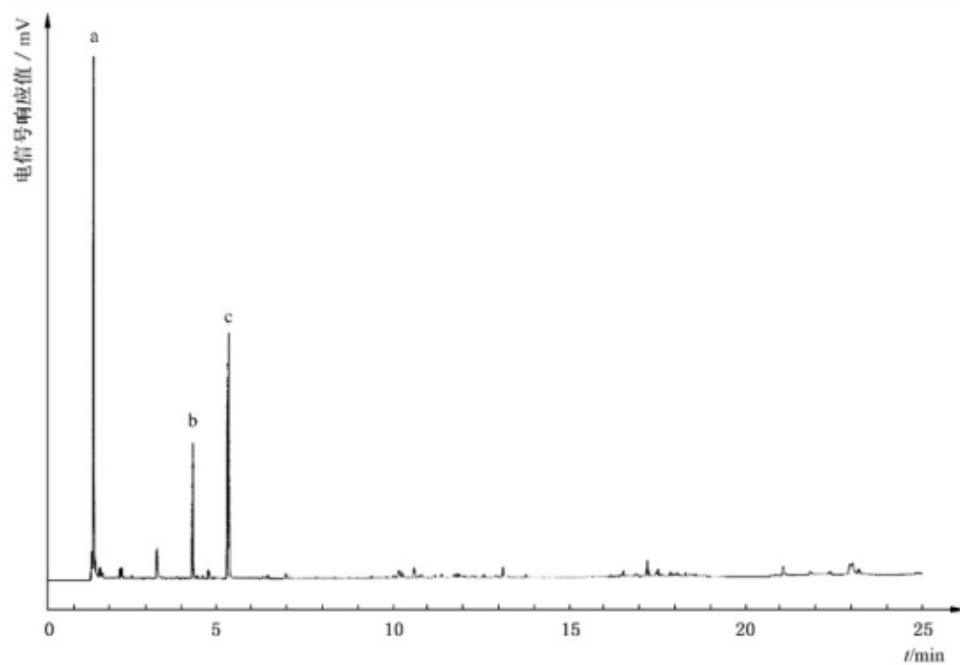
a—1.57;

b—1.74;

c—1.92;

d—3.63。

图 A.26 氢化丁腈橡胶 (HNBR)



保留时间/min:

a—1.55(丁二烯);

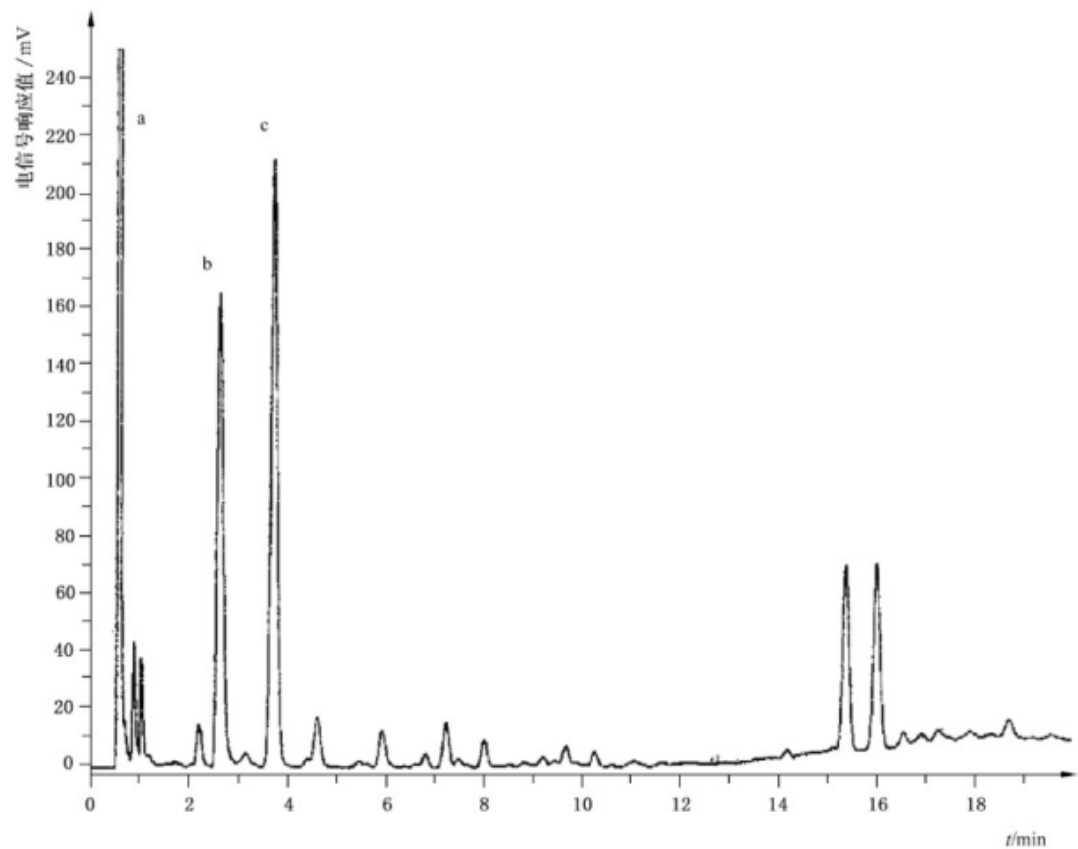
b—4.34(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物);

c—5.34(苯乙烯)。

图 A.27 丁苯橡胶 (SBR)

表 A.4 微型炉裂解器-填充色谱柱的推荐操作条件

裂解	裂解器 裂解温度	微型炉裂解器 600 ℃
色谱柱	固定相 柱内径 柱长	10% PEG 20 M/Chromosorb W (AW-DMCS) 80/100 2.2 mm (不锈钢) 2 m
色谱操作条件	载气 进样口温度 检测器类型 检测器温度	He 250 ℃ FID 250 ℃
程序升温	70 ℃,恒温 2 min,然后以 10 ℃/min 升至 220 ℃,在 220 ℃恒温 30 min	



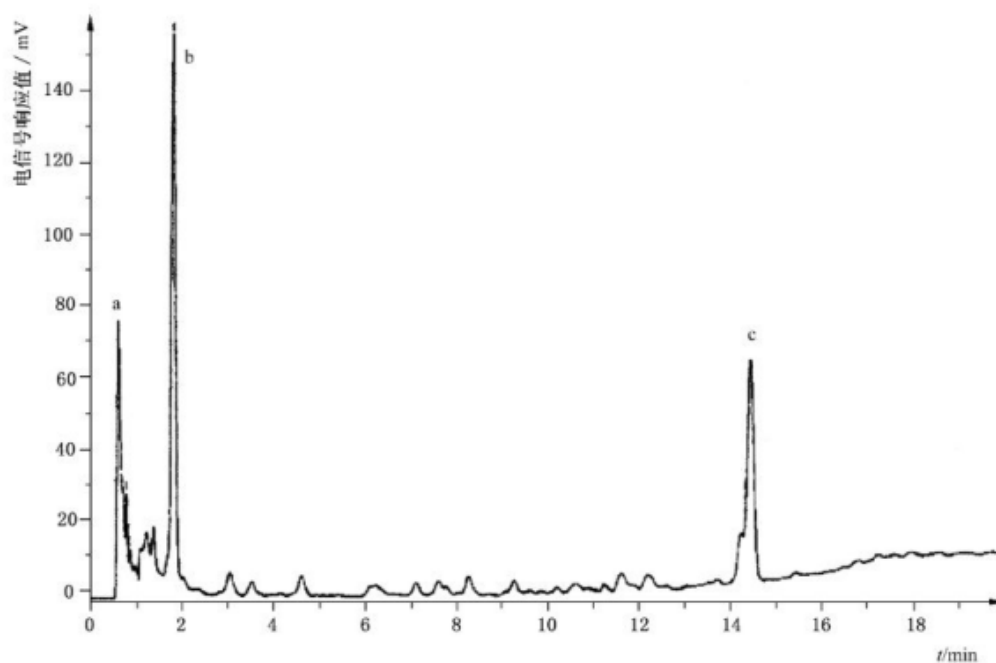
保留时间/min:

a——0.60;

b——2.61;

c——3.70。

图 A.28 丙烯酸酯橡胶 (ACM)



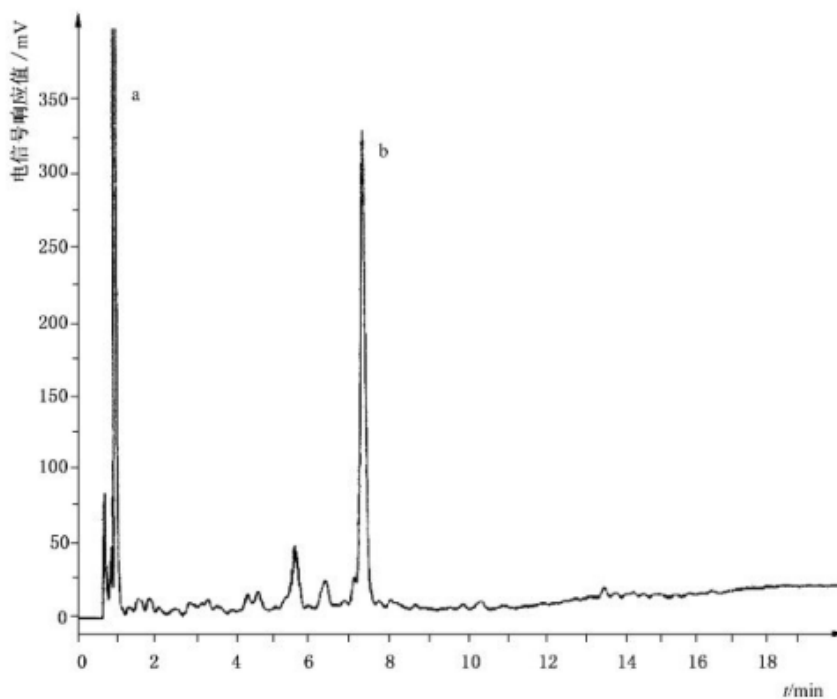
保留时间/min:

a—0.59;

b—1.81(2-氯丁二烯);

c—14.44。

图 A.29 氯丁橡胶(CR)

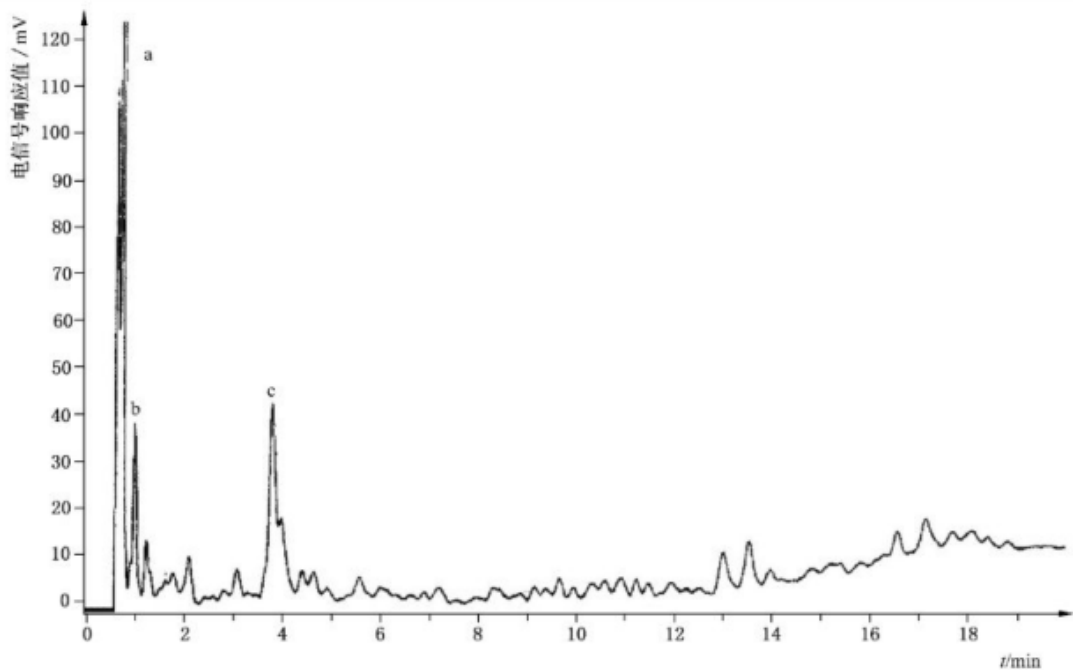


保留时间/min:

a—0.91(异戊二烯);

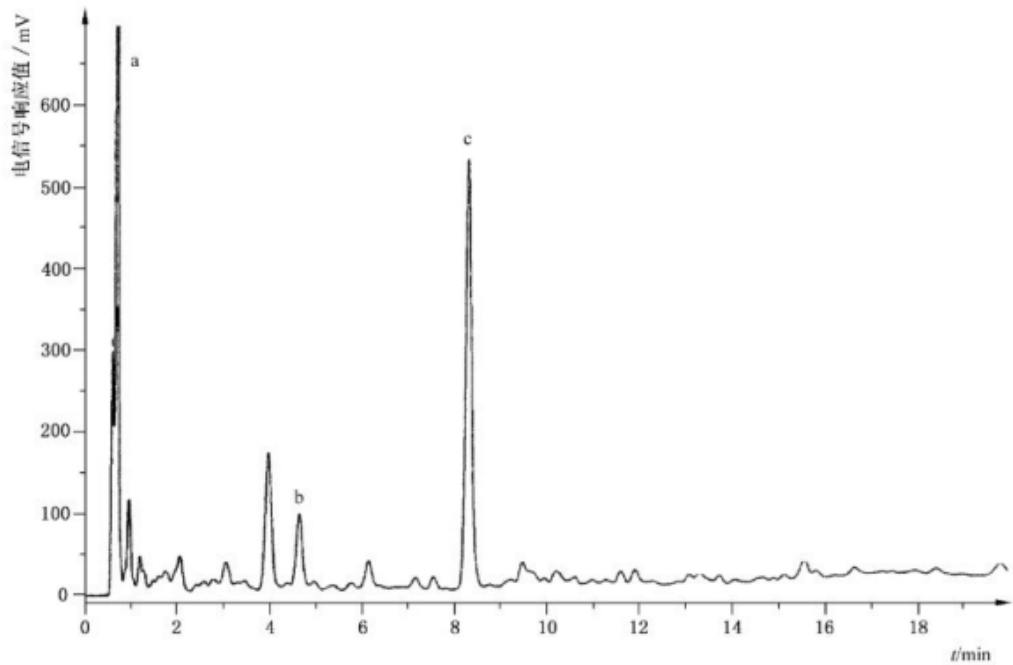
b—7.31(二戊烯)(异戊二烯二聚物)。

图 A.30 天然橡胶(NR)



保留时间/min:
a—0.71(丁二烯);
b—0.97(丙烯腈);
c—3.67(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物)。

图 A.31 丁腈橡胶(NBR)

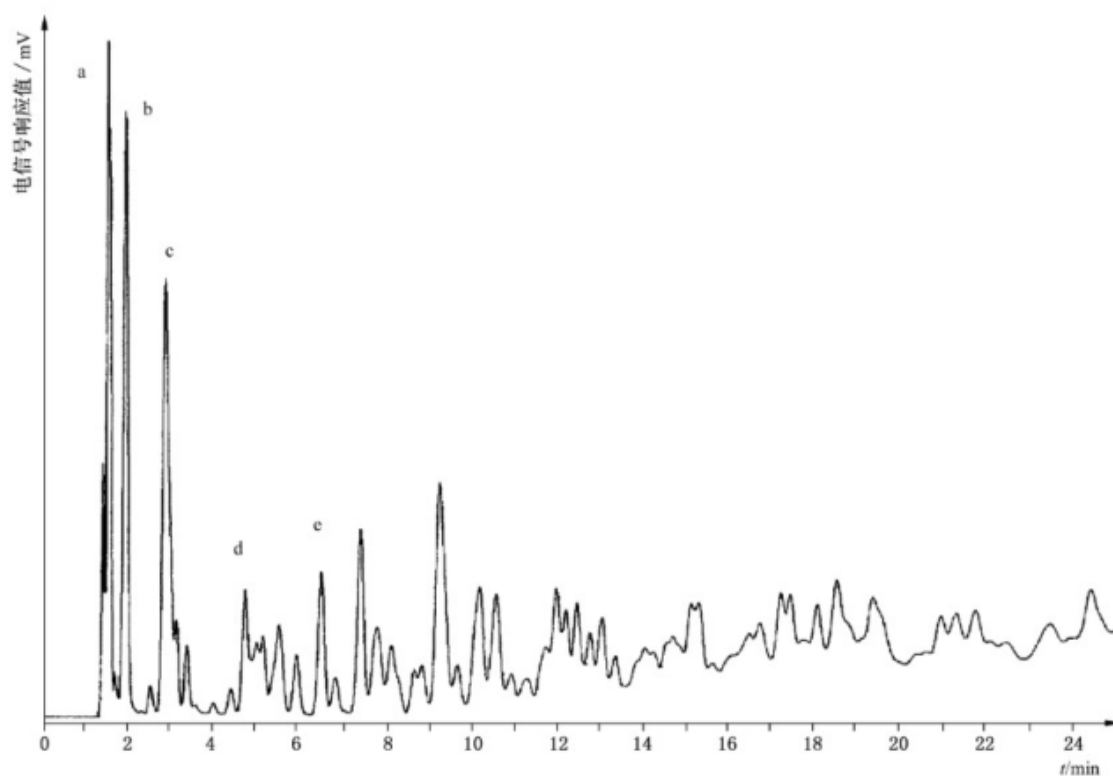


保留时间/min:
a—0.71(丁二烯);
b—4.63(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物);
c—8.31(苯乙烯)。

图 A.32 丁苯橡胶(SBR)

表 A.5 居里点裂解器-填充色谱柱的推荐操作条件

裂解	裂解器 裂解温度	居里点裂解器 590 ℃ (3 s)
色谱柱	固定相 柱内径 柱长	20% Silicone DC-200/Chromosorb W (AW-DMCS) 80/100 3 mm (玻璃) 3 m
色谱操作条件	载气 进样口温度 检测器类型 检测器温度	N ₂ 250 ℃ FID 250 ℃
程序升温	50 ℃, 恒温 2 min, 然后以 10 ℃/min 升至 200 ℃, 在 200 ℃ 恒温 10 min	



保留时间/min:

a——1.506;

b——1.913;

c——2.843;

d——4.710;

e——6.492。

图 A.33 氯磺化聚乙烯(CSM)

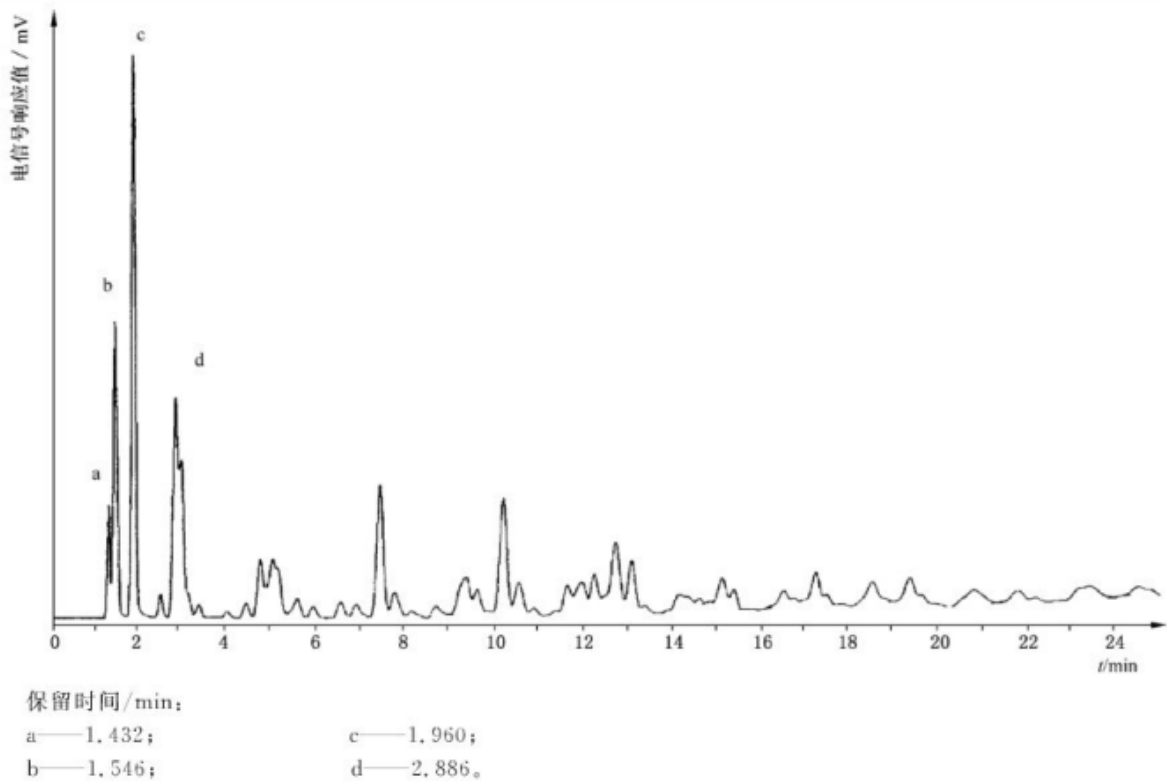


图 A. 34 三元乙丙橡胶(EPDM)

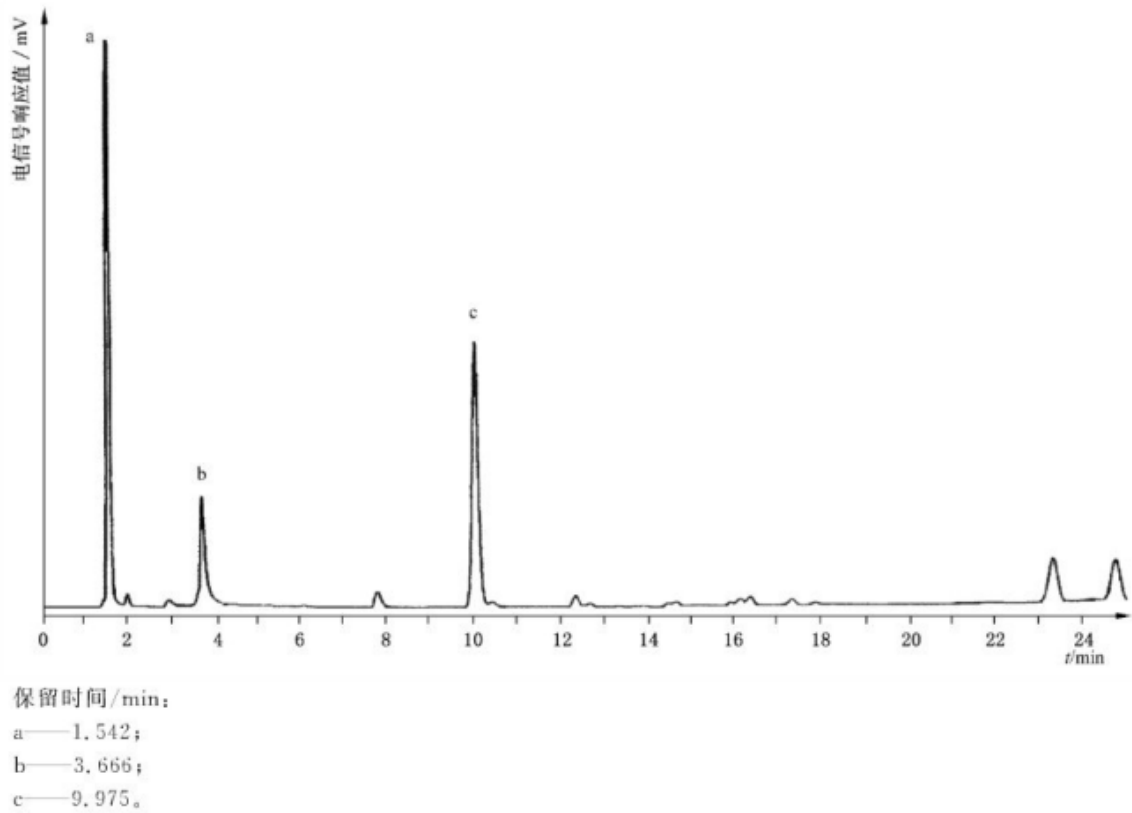
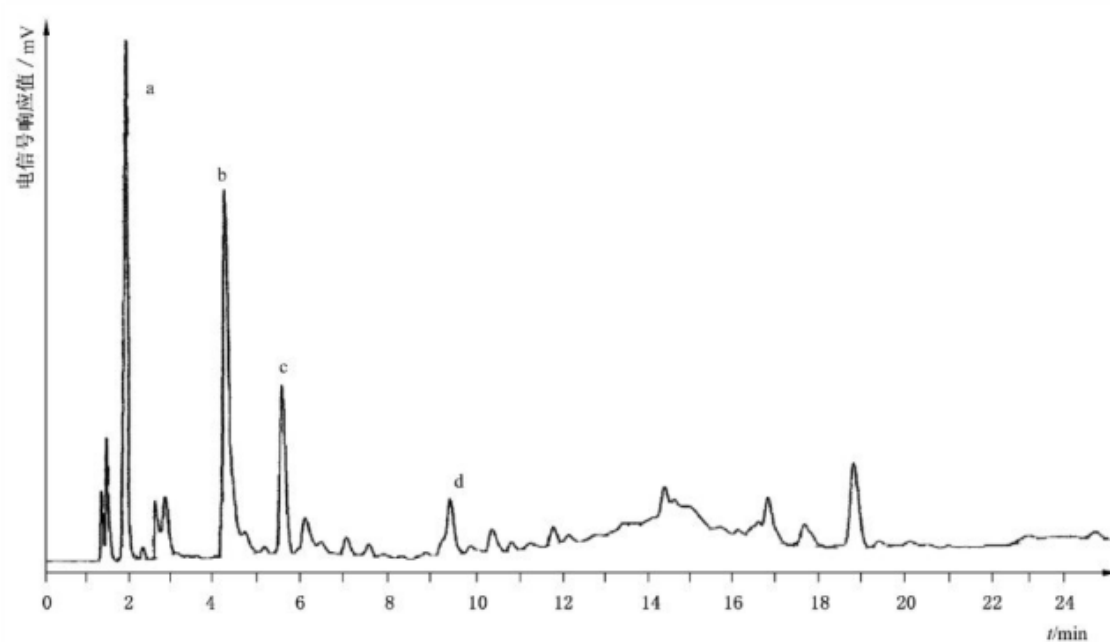


图 A. 35 丙烯酸酯橡胶(ACM)



保留时间/min:

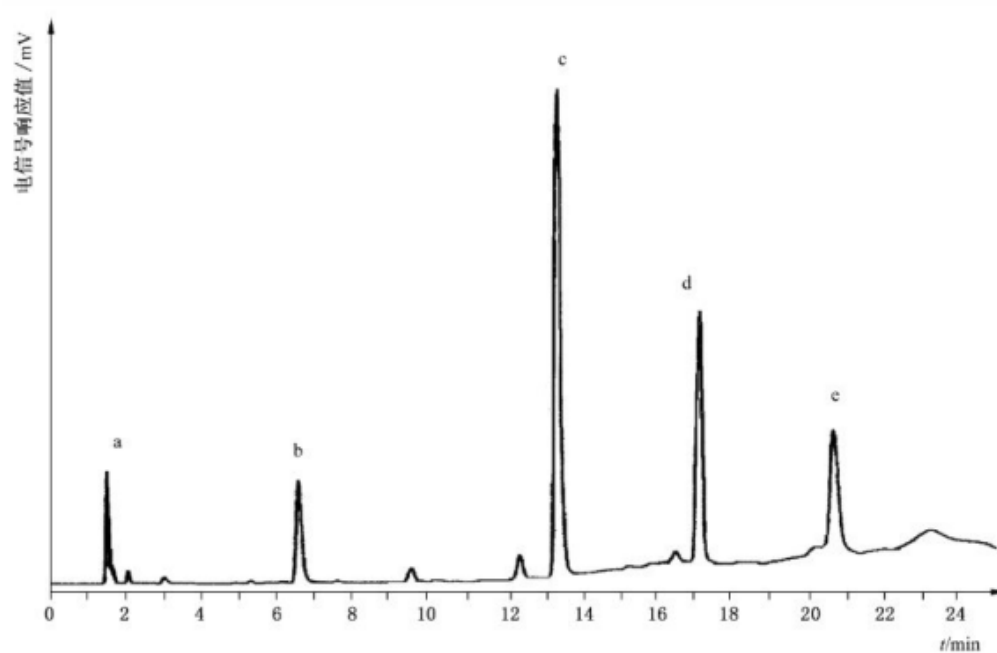
a—1.882;

c—5.524;

b—4.133;

d—9.394。

图 A.36 氯醚橡胶(CO)



保留时间/min:

a—1.429;

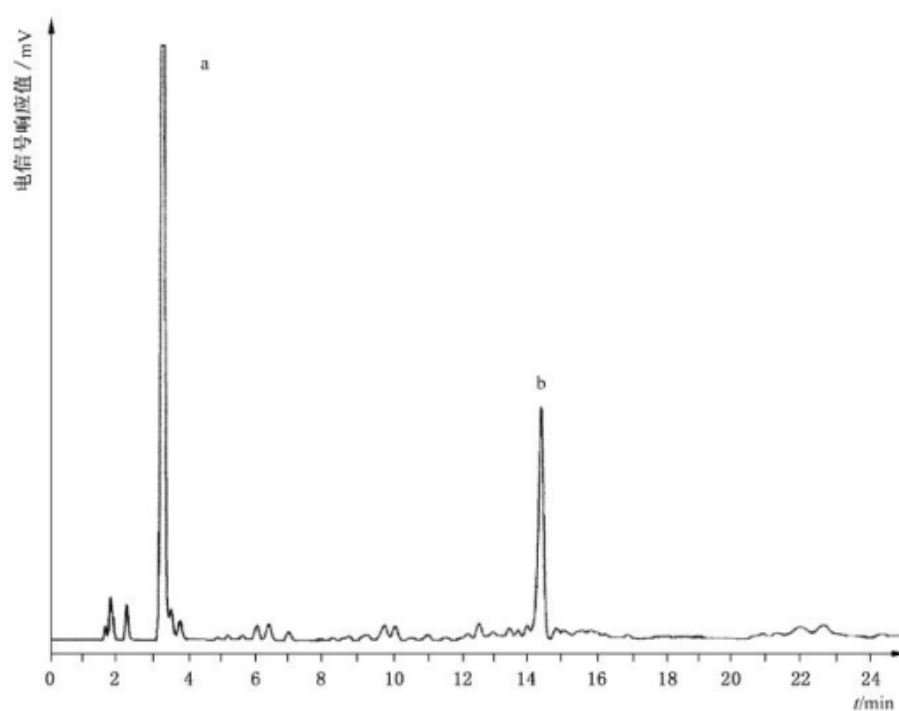
d—17.117;

b—6.501;

e—20.723。

c—13.384;

图 A.37 硅橡胶

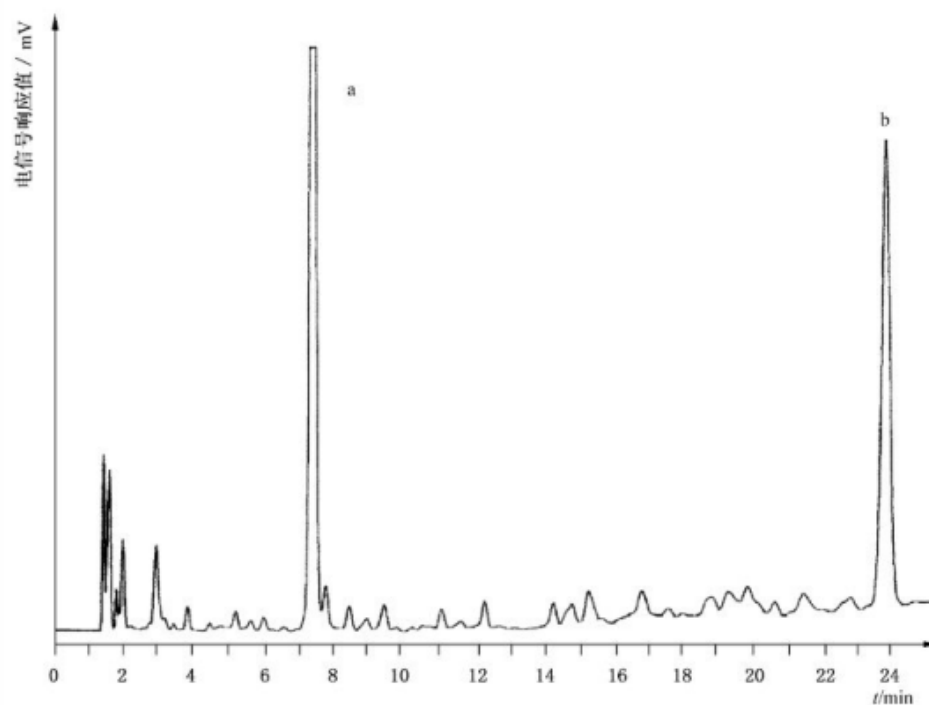


保留时间/min:

a——3.25(丁二烯);

b——14.27(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物)。

图 A.38 聚丁二烯橡胶(BR)

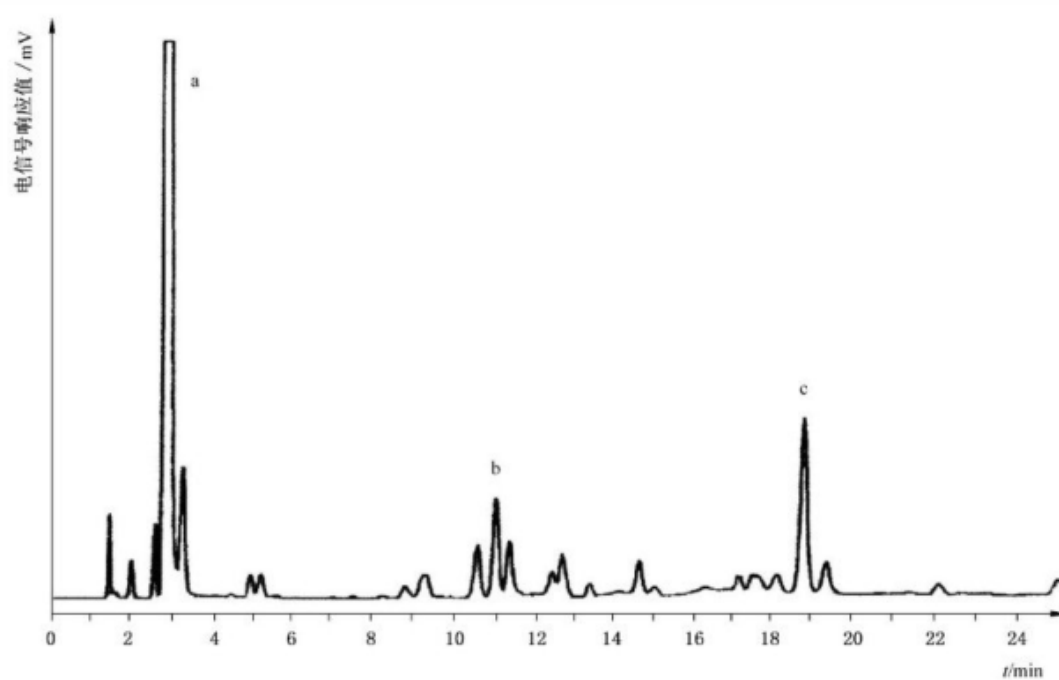


保留时间/min:

a——7.352(2-氯丁二烯);

b——23.703(二聚物)。

图 A.39 氯丁橡胶(CR)



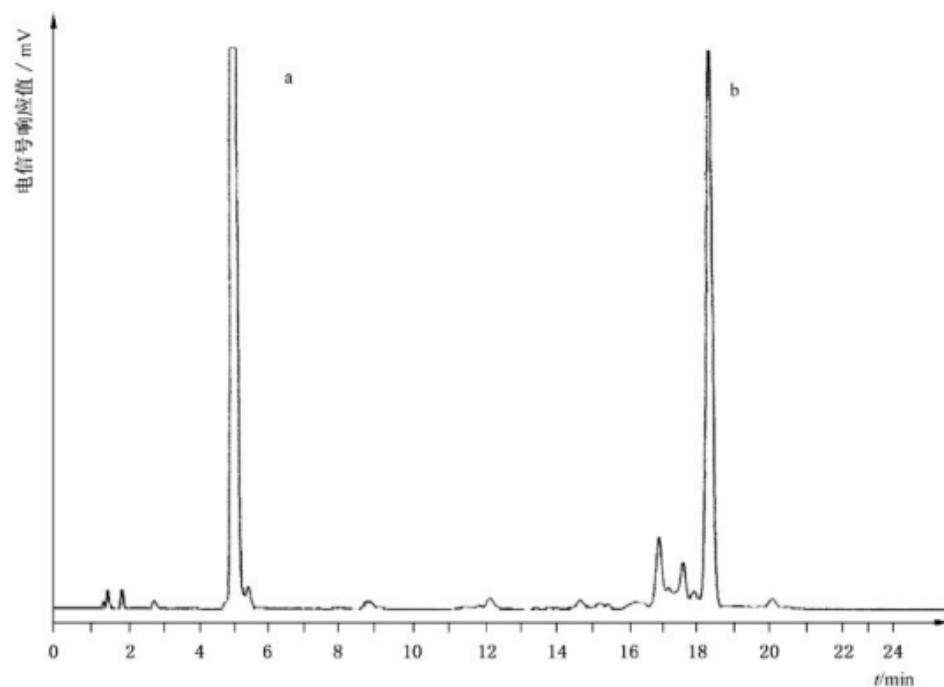
保留时间/min;

a——2.71(异丁烯);

b——10.98(异丁烯二聚物);

c——18.62(异丁烯三聚物)。

图 A.40 丁基橡胶(IIR)

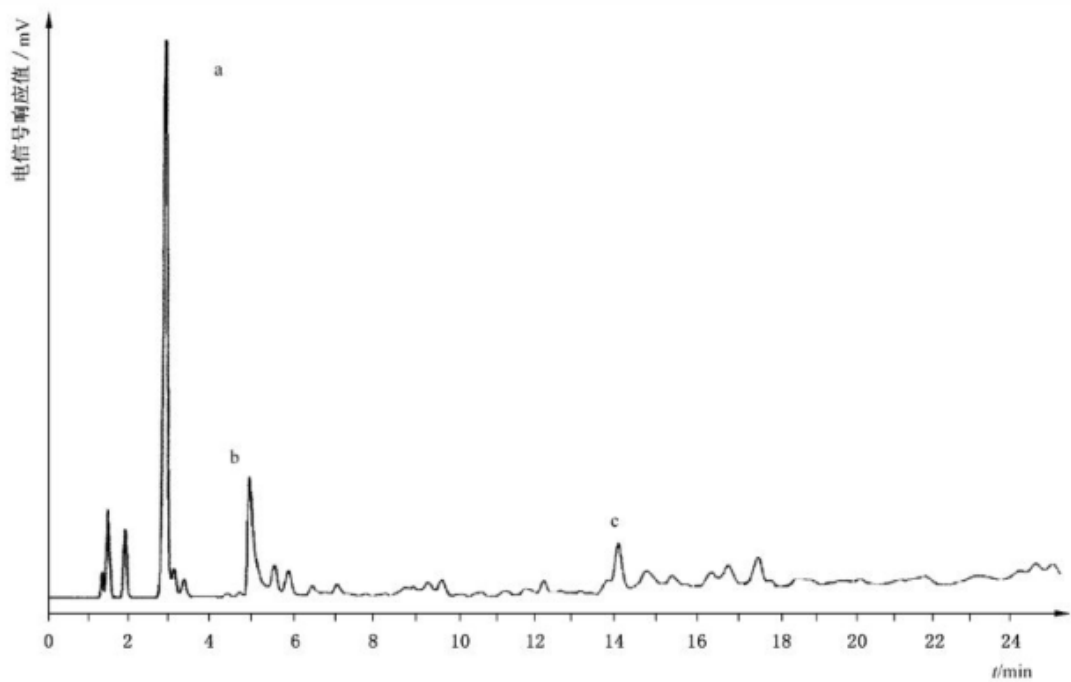


保留时间/min;

a——4.971(异戊二烯);

b——18.987(二戊烯)(异戊二烯二聚物)。

图 A.41 天然橡胶(NR)



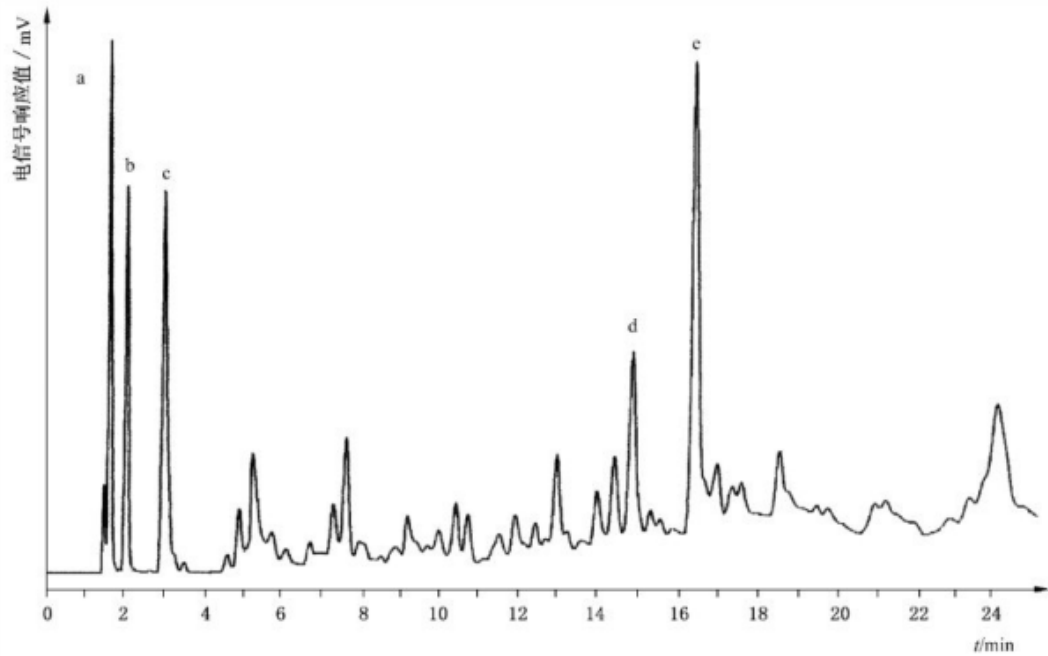
保留时间/min:

a——2.912(丁二烯);

b——4.991(丙烯腈);

c——14.114(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物)。

图 A.42 丁腈橡胶(NBR)



保留时间/min:

a——1.542;

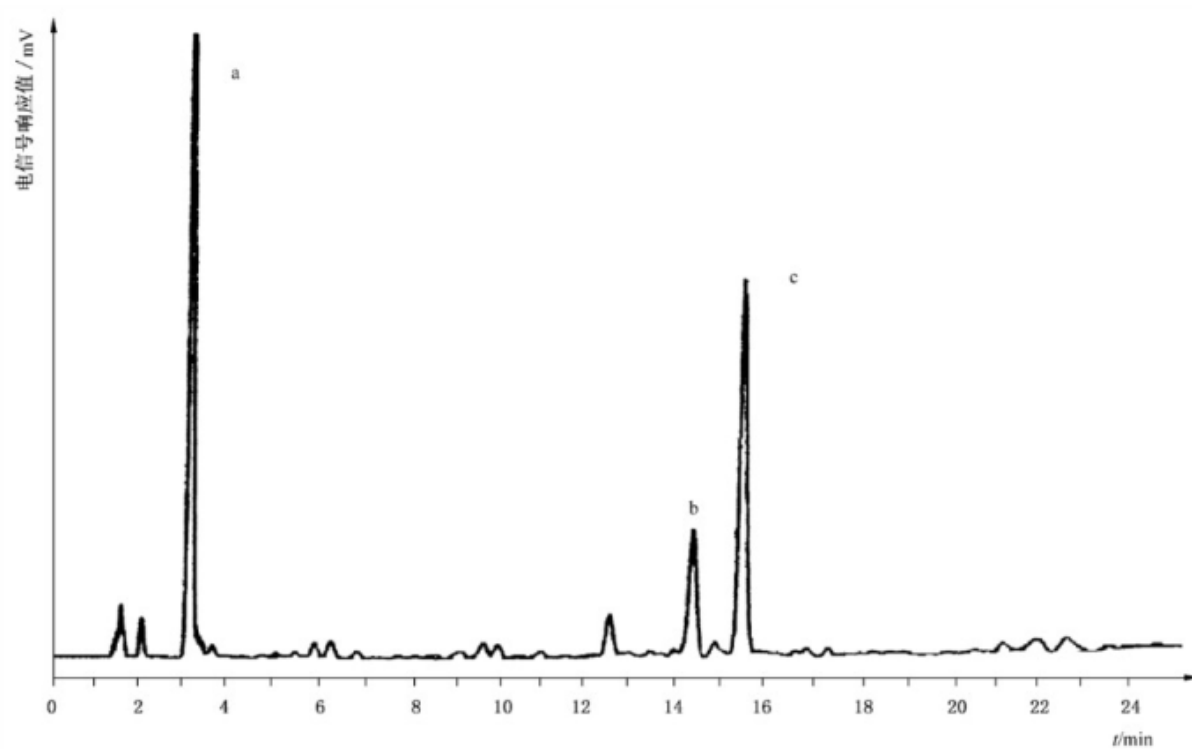
b——1.976;

c——2.897;

d——14.73;

e——16.316。

图 A.43 氢化丁腈橡胶(HNBR)



保留时间/min:

a——3.25(丁二烯);

b——14.244(4-乙烯基-1-环己烯)(丁二烯二聚物);

c——15.331(苯乙烯)。

图 A.44 丁苯橡胶(SBR)

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶 裂解气相色谱分析法
第 1 部分:聚合物(单一及并用)的鉴定
GB/T 29613.1—2013/ISO 7270-1:2003

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.gbl68.cn

服务热线:010-51780168

010-68522006

2013 年 10 月第一版

*

书号:155066·1-47545

版权专有 侵权必究



GB/T 29613.1-2013