



中华人民共和国国家标准

GB/T 39699—2020/ISO 17257:2020

橡胶 聚合物的鉴定 裂解气相色谱-质谱法

Rubber—Identification of polymers—Pyrolytic gas-chromatographic
method using mass-spectrometric detection

(ISO 17257:2020, IDT)

2020-12-14 发布

2021-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 17257:2020《橡胶 聚合物的鉴定 裂解气相色谱-质谱法》。

与本标准规范性引用的国际标准有一致性对应关系的我国标准如下：

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

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

本标准做了下列编辑性修改：

——增加了警示语。

——修改了附录中表格的编排格式。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位：怡维怡橡胶研究院有限公司、万力轮胎股份有限公司、安徽佳通乘用车子午线轮胎有限公司、北京市理化分析测试中心、广州合成材料研究院有限公司、双钱集团上海轮胎研究所有限公司、威海君乐轮胎有限公司、双星集团有限责任公司、昊博盛橡胶有限公司、赛轮集团股份有限公司、风神轮胎股份有限公司、北京橡胶橡胶轮胎检测技术服务有限公司、北京橡胶工业研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：张清智、刘爱芹、韩潇、郝龙、李莉、吴海边、杨光禄、樊晓晓、覃红阳、董文武、刘强、王剑锋、彭守松、郭非、徐凯、陈建军、周天明、刘晴晴、郑宁娟、苍飞飞、吕桂萍、丁晓英。

防盜隱藏圖層
請用積分下載
正本常圖隱藏

橡胶 聚合物的鉴定 裂解气相色谱-质谱法

警示——使用本标准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

本标准规定了采用裂解气相色谱/质谱法分析橡胶裂解产物来鉴定橡胶种类的方法。

本标准适用于生橡胶、硫化橡胶或未硫化橡胶,这些橡胶可以是单一橡胶、也可以是两种或多种橡胶的并用橡胶。使用本标准不能检测和鉴定并用橡胶中含量低于 10% 的某些胶种。

本标准鉴定的橡胶种类不限于第 4 章给出的这些橡胶。

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。

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

ISO 1629 橡胶和乳胶 命名法(Rubber and latices—Nomenclature)

3 术语和定义

本文件中未列出任何术语和定义。

ISO 和 IEC 维护的标准化工作中使用的术语数据库网址如下

——ISO 在线浏览平台:<https://www.iso.org/obp/>

——IEC 电工百科:<http://www.electropedia.org/>

4 橡胶分类

根据 ISO 1629 对橡胶的分组,但不限于以下分组的橡胶。

4.1 M 组

4.1.1 氯化聚乙烯(CM)。

4.1.2 氯磺化聚乙烯(CSM)。

4.1.3 乙烯-丙烯共聚物(EPM)和乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物(EPDM)。

本标准不能区分这两种橡胶。

4.1.4 聚合物链中含有氟、全氟烷基或全氟烷氧基取代基的氟橡胶(FKM)。

本标准不能区分这些橡胶。

4.2 O 组

4.2.1 聚环氧氯丙烷(CO),环氧氯丙烷-环氧乙烷二元共聚物(ECO),环氧氯丙烷-环氧乙烷-烷基缩水甘油醚三元共聚物(GECO)。

本标准不能区分这些橡胶。

4.3 Q 组

4.3.1 聚硅氧烷(MQ,VMQ,PVMQ)

本标准不能区分 MQ 和 VMQ,但是可以将 PVMQ 与其他两种聚合物区分出来。

4.4 R 组

4.4.1 丁二烯橡胶(BR)。

4.4.2 氯丁二烯橡胶(CR)。

4.4.3 异丁烯-异戊二烯橡胶(IIR),氯化丁基胶(CIIR)和溴化丁基胶(BIIR)。

本标准不能区分这三种橡胶。

4.4.4 天然橡胶(NR)和合成异戊二烯橡胶(IR)。

本标准不能区分这两种橡胶。

4.4.5 丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR),氢化丙烯腈-丁二烯橡胶(HNBR)和羧基-丙烯腈-丁二烯橡胶(XNBR)。

本标准可以将 HNBR 和其他两种橡胶, NBR 和 XNBR 中区分出来。

4.4.6 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和 α -甲基苯乙烯-丁二烯橡胶。

本标准可以区分苯乙烯-丁二烯橡胶和 α -甲基苯乙烯-丁二烯橡胶。

4.5 并用橡胶

在共聚物和均聚物的并用橡胶中,两种橡胶中有同一种单体(如 SBR/BR,NBR/BR),本标准不能鉴定出是否存在均聚物,同样也适用于三元共聚物的并用橡胶鉴定。

5 原理

5.1 将抽提后的生胶、硫化橡胶或者未硫化橡胶裂解,通过气相色谱-质谱仪对裂解产物进行分析。

5.2 通过对特定色谱峰的质谱图解析来进行结果分析。

6 试剂

所用试剂应均为分析纯。

6.1 溶剂,按 ISO 1407 规定抽提用试剂。

6.2 惰性载气。

7 仪器设备

7.1 抽提装置按 ISO 1407 规定。

7.2 气相设备包含以下三部分:

- a) 裂解系统;
- b) 气相色谱仪(配置色谱柱);
- c) 质谱检测器(配置 EI 源)。

这些部分之间连接并与采集和数据处理系统连接。

仪器的简要示意图参见附录 A。

7.2.1 裂解系统

非挥发性聚合物在高温下分解成可用色谱分析的挥发性产物。为获得较好的重复性结果,应分别设置裂解参数(温度,时间)。

不同类型的裂解器均可快速获得重复性较好的裂解产物。

三种常见的裂解器类型如下:

- a) 铂金丝裂解器;
- b) 居里点裂解器;
- c) 微型炉裂解器。

7.2.2 色谱柱

7.2.2.1 概要

有多种商品化的色谱柱,通过以下特征进行分类:

——材质(通常是表面覆盖聚合物的石英、铝或去活性的不锈钢等);

——柱长度;

——直径;

——毛细管固定相的种类、厚度和极性。

应根据分离效率(理论塔板数)和橡胶裂解产生的化合物的相对极性选择色谱柱。

7.2.2.2 常用毛细管色谱柱

- a) 非极性毛细管色谱柱,熔融石英管,直径 0.32 mm,柱长 30 m。固定相:二甲基聚硅氧烷,厚度 1 μm 。
- b) 极性毛细管色谱柱,熔融石英管,直径 0.32 mm,柱长 30 m。固定相:聚乙二醇,厚度 0.5 μm 。

8 试验条件

8.1 概要

核查仪器符合要求并按照程序操作,来保证结果的重复性。

8.2 气相色谱条件设置

根据设定的操作条件,调整气相色谱仪参数。

典型操作条件参见附录 B。

8.3 抽提

按照 ISO 1407 规定进行抽提,抽提后的橡胶需干燥至恒重。

注:不强制抽提,但它可以消除可能干扰裂解产物的化合物。

8.4 试样

按设备要求取适量样品,通常为 0.1 mg 左右。

8.5 裂解

将试样放入裂解器,并排空一定时间。

裂解温度范围:400 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$,通常采用的裂解温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

记录试验数据。

9 结果分析

9.1 概要

通过确认一些特征分解产物以及与质谱谱库搜索匹配,鉴定橡胶种类。

两个橡胶的裂解色谱图示例参见附录 C。

以下条款汇总了橡胶聚合物裂解的特征产物,根据所使用的色谱柱的类型,参照附录 D 进行结果分析。

9.2 M 组

9.2.1 氯化聚乙烯(CM)和氯磺化聚乙烯(CSM)

——氯化氢(CAS 7647-01-0)

——苯(CAS 71-43-2)

在某些情况下,可以根据二氧化硫(CAS 7446-09-5)的存在来区分这两类聚合物。

9.2.2 乙烯-丙烯共聚物(EPM)和乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物(EPDM)

——丙烯(CAS 115-07-1)

——1-己烯(CAS 592-44-6)或 5-甲基-1-戊烯(CAS 763-29-1)

——1-庚烯(CAS 592-76-7)或 5-甲基-1-己烯(CAS 3524-73-0)

——2-甲基-1-庚烯(CAS 13870-10-7)

——1,3,5-环庚三烯(CAS 544-25-2)

9.2.3 聚合物链中含有氟、全氟烷基或全氟烷氧基取代基的氟橡胶(FKM)

——1,1-二氟乙烯(CAS 75-38-7)

9.3 O 组

9.3.1 聚环氧氯丙烷(CO)、环氧氯丙烷-环氧乙烷二元共聚物(ECO)、环氧氯丙烷-环氧乙烷-烷基缩水甘油醚三元共聚物(GECO)

——氯化氢(CAS 7647-01-0)

——1-氯-1-丙烯(CAS 590-21-6)

9.4 Q 组

9.4.1 聚硅氧烷(MQ、VMQ、PVMQ)

——六甲基环三硅氧烷(CAS 541-05-9)

——八甲基环四硅氧烷(CAS 556-67-2)

——十甲基环五硅氧烷(CAS 541-02-6)

——十二甲基环六硅氧烷(CAS 540-97-6)

裂解化合物中含有苯可以将 PVMQ 与 MQ、VMQ 区分出来。

9.5 R 组

9.5.1 丁二烯橡胶(BR)

——1,3-丁二烯(CAS 106-99-0)

——4-乙烯基环己烯或 4-乙烯基-1-环己烯(CAS 100-40-3)

9.5.2 氯丁二烯橡胶(CR)

——氯化氢(CAS 7647-01-0)
 ——2-氯-1,3-丁二烯(CAS 126-99-8)
 ——1-氯-5-(1-氯乙烯基)-环己烯(CAS 13547-07-4)
 ——1-氯-4-(1-氯乙烯基)-环己烯(CAS 13547-06-3)

9.5.3 异丁烯-异戊二烯橡胶(IIR)、氯化丁基橡胶(CIIR)和溴化丁基橡胶(BIIR)

——异丁烯或 2-甲基丙烯(CAS 115-11-7)
 ——二异丁烯或 2,4,4-三甲基-1-戊烯(CAS 107-39-1)
 ——三异丁烯或 2-甲基丙烯三聚体(CAS 7756-94-7)

9.5.4 天然橡胶(NR)或合成聚异戊二烯橡胶(IR)

——异戊二烯(CAS 78-79-5)
 柠檬烯的异构体
 ——1-甲基-5-(1-甲基次乙烯基)-环己烯(CAS 13898-73-2)
 ——1-甲基-4-(1-甲基次乙烯基)-环己烯(CAS 13898-73-2)

9.5.5 丁腈橡胶(NBR)、氯化丙烯腈-丁二烯橡胶(HNBR)和羧基-丙烯腈-丁二烯橡胶(XNBR)

9.5.5.1 NBR 和 XNBR

——1,3-丁二烯(CAS 106-99-0)
 ——4-乙烯基环己烯或 4-乙烯基-1-环己烯(CAS 100-40-3)
 ——2-丙烯腈或丙烯腈(CAS 107-13-1)

9.5.5.2 HNBR

——2-丙烯腈或丙烯腈(CAS 107-13-1)
 ——己腈或戊基腈(CAS 628-73-9)

9.5.6 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)

——1,3-丁二烯(CAS 106-99-0)
 ——4-乙烯基环己烯或 4-乙烯基-1-环己烯(CAS 100-40-3)
 ——乙烯基苯或苯乙烯(CAS 100-42-5)

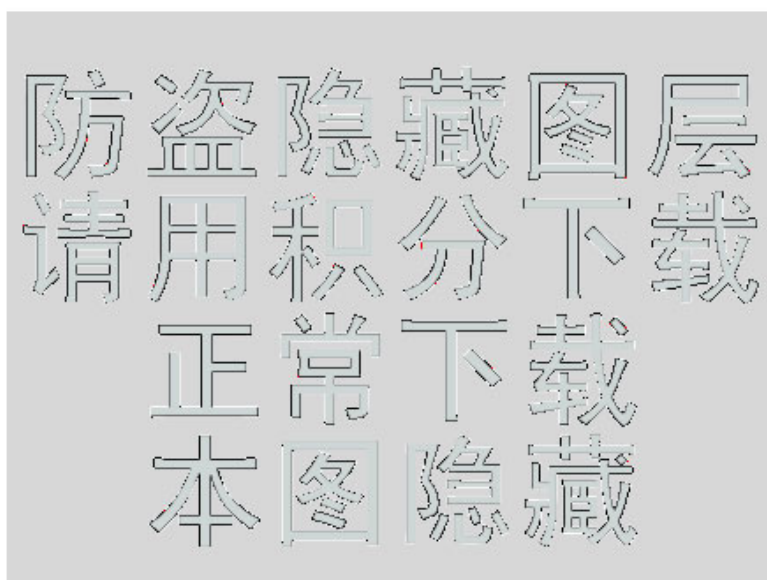
如果存在 α -甲基苯乙烯-丁二烯橡胶,则会产生比较强的 α -甲基苯乙烯或异丙烯基苯(CAS 98-83-9)色谱峰。

10 试验报告

试验报告应包含以下内容:

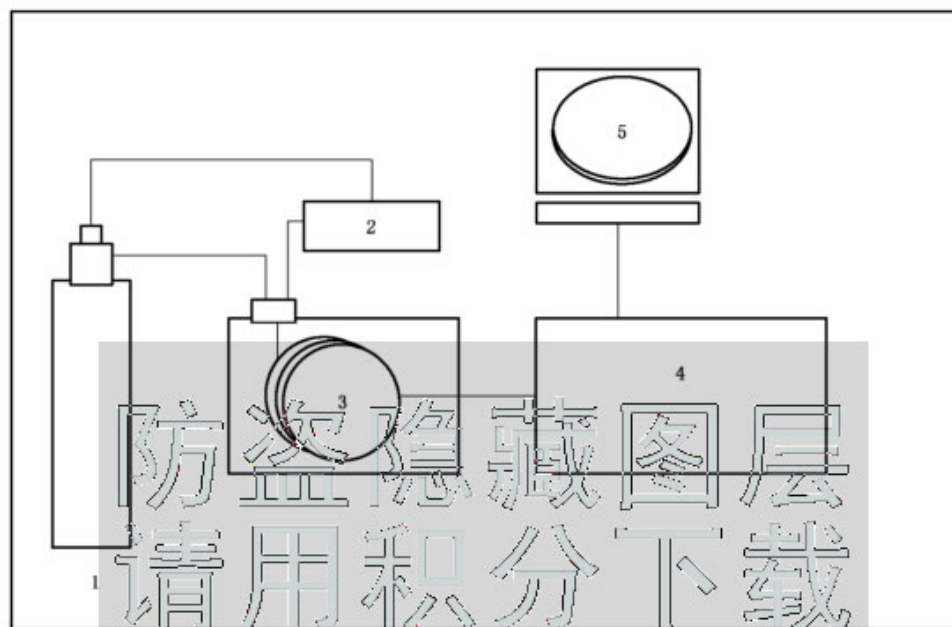
- 样品描述:样品的详细描述。
- 试验标准:
 - 本标准编号(例 GB/T 39699—2020);

- 色谱柱的类型,必要时还应包括升温程序和质谱条件;
- 所用裂解气相色谱-质谱仪的说明。
- c) 试验细节说明,本标准中未规定的其他情况说明(如有)。
- d) 试验结果:
 - 样品的色谱图;
 - 样品中橡胶类型的判定。
- e) 试验日期。



附录 A
(资料性附录)
色谱设备的示意图

第 7 章中的设备示意图见图 A.1。



说明：

- 1——载气装置；
- 2——裂解器；
- 3——气相色谱仪；
- 4——质谱仪；
- 5——采集和数据处理系统。

图 A.1 配置裂解器的气相色谱-质谱仪示意图

附录 B
(资料性附录)
操作条件示例

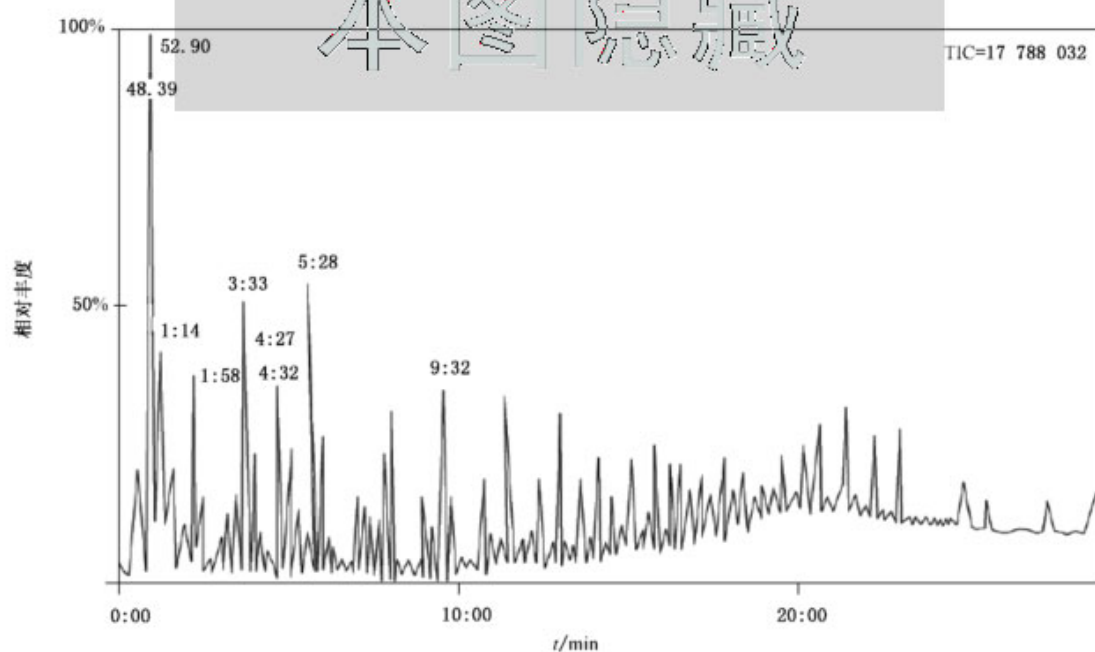
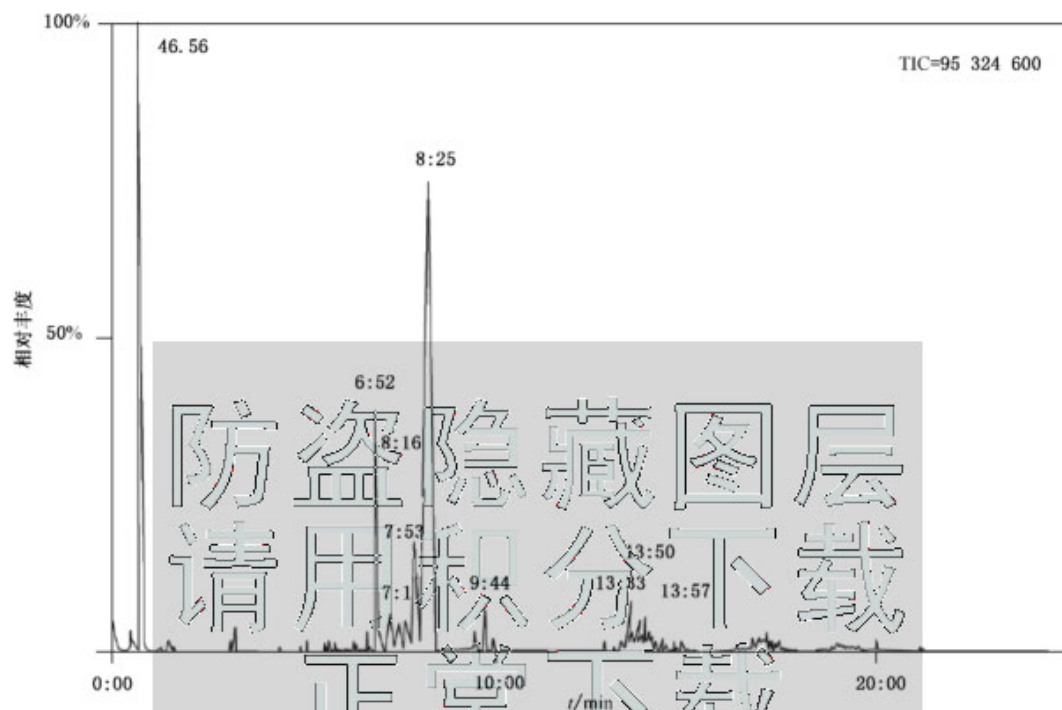
表 B.1 中给出了操作条件的示例。

表 B.1 操作条件示例

非极性柱	极性柱
——初始温度 40 ℃； ——40 ℃下保持 2 min； ——升温到 140 ℃(10 ℃/min)； ——升温至 290 ℃(20 ℃/min)； ——290 ℃下保持 5 min	——初始温度 30 ℃； ——30 ℃下保持 2 min； ——升温到 200 ℃(5 ℃/min)； ——200 ℃下保持 10 min
进样口温度:250 ℃。 载气:氮气。 色谱柱中载气流速可在 1 mL/min 至 2 mL/min 之间调节。 分流比:100:1。 质谱仪的设置: 接口温度:250 ℃~290 ℃; 电离模式:电子轰击模式(70 eV)； 离子扫描范围至少为: $29\text{ m/z}\sim 500\text{ m/z}$ 。	

附录 C
(资料性附录)
色谱图示例

图 C.1 和图 C.2 是按照表 B.1 中所述的非极性柱操作条件下得出的图。



附 录 D
(资料性附录)
橡胶聚合物裂解的化合物

按保留时间将橡胶聚合物裂解的化合物列于表 D.1 和表 D.2 中。黑色方块对应的是橡胶聚合物裂解的典型化合物,圆圈对应的是特征性较弱的化合物。

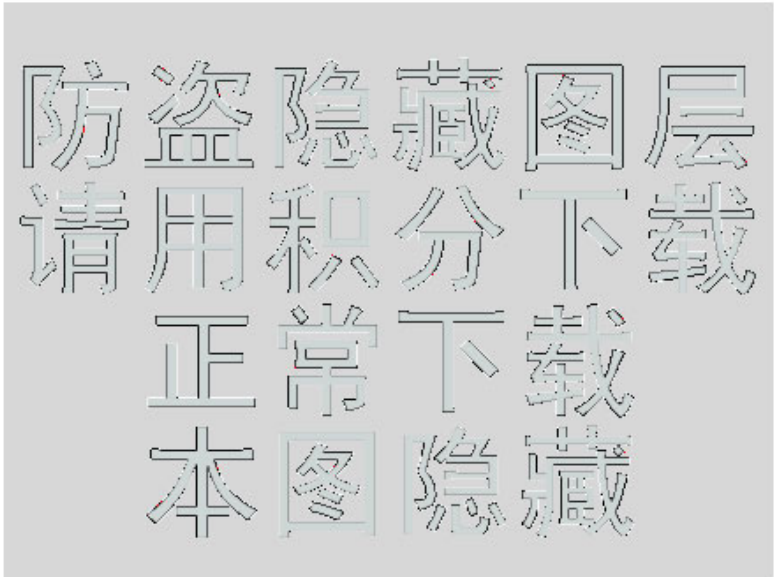


表 D.1 橡胶热解物中鉴定的化合物 非极性柱

MW	化合物名称	CAS 号	NR/IR	BR	SBR	aMSBR	IIR/BIIR/ CIIR	NBR	HNBR	CR	CM	CSM	EPM/ EPDM	VMQ/ MQ	PVMQ	CO/ECO
36	氯化氢	7647-01-0														
64	二氧化硫	7446-09-5														
42	丙烯	115-07-1														
56	2-甲基-1-丙烯或异丁烯	115-11-7														
84	1-己烯	592-41-6														
54	1,3-丁二烯	106-99-0														
88	2-氯-1,3-丁二烯	126-99-8														
53	2-丙烯腈或丙烯腈	107-13-1														
68	2-甲基-1,3-丁二烯或异戊二烯	78-79-5														
76	1-氯-1-丙烯	590-21-6														
98	1-庚烯	592-76-7														
78	苯	71-43-2														
94	2-甲基-1,3,5-己三烯	19264-50-7														
112	2-甲基-1-庚烯	15870-10-7														
112	2,4,4-三甲基-1-戊烯或二异丁烯	107-39-1														
97	己腈	628-73-9														
108	4-乙基环己烯或 4-乙基-1-环己烯	100-40-3														
222	六甲基环三硅氧烷	541-05-9														
104	乙基苯或苯乙炔	100-42-5														

表 D.1 (续)

MW	化合物名称	CAS 号	NR/IR	BR	SBR	aMSBR	IIR/BIIR/ CIIR	NBR	HNBR	CR	CM	CSM	EPM/ EPDM	VMQ/ MQ	PVMQ	CO/ECO
118	异丙烯基苯或 α -甲基 乙烯	98-83-9														
296	八甲基环四硅氧烷	556-67-2														
168	2-甲基丙烯或三异丁烯	7756-94-7														
136	1-甲基-5-(1-甲基乙 基)-环己烯	13898-73-2	O													
136	1-甲基-4-(1-甲基乙基) 环己烯或柠檬烯	138-86-3														
176	1-氯-5-(1-氯乙基)-环 己烯	13547-07-4														
176	1-氯-4-(1-氯乙基)-环 己烯	13547-06-3														
370	十甲基环五硅氧烷	541-02-6														
224	2,2,4,4,6,6,8-七甲基 壬烷或四异丁烯	15220-85-6														
444	十二甲基环六硅氧烷	540-97-6														

表 D.2 橡胶热解物中鉴定的化合物 极性柱

MW	化合物名称	CAS 号	NR/IR	BR	SBR	aMSBR	IIR/BIIR /CIIR	NBR	HNBR	CR	CM /CSM	EPDM/ EPDM	FKM	VMQ/ MQ	PVMQ
36	氯化氢	7647-01-0													
64	1,1-二氯乙烷	75-38-7													
42	丙烯	115-07-1													
58	异丁烷	75-28-5										O			
56	2-甲基-1-丙烯或异丁烯	115-11-7													
56	2-丁烯	107-01-7													
68	异戊二烯	78-79-5													
54	1,3-丁二烯	106-99-0													
84	1-己烯或 2-甲基-1-戊烯	592-41-6 或 736-29-1									O				
68	1,3-戊二烯	504-60-9													
68	环戊烯	142-29-0									O				
112	2,4,4-三甲基-1-戊烯或二异丁烯	107-39-1													
98	5-甲基-1-己烯	3524-73-0										O			
66	3-戊烯-1-炔	2206-23-7									O				
222	六甲基环三硅氧烷	541-05-9													
112	顺式 1,2-二乙基环丁烷	61141-83-1										O			
88	2-氯-1,3-丁二烯	126-99-8													
80	环己二烯	29797-09-9		O							O				
94	2-甲基-1,3,5-己三烯	19264-50-7										O			
94	甲基-1,3,5-己三烯											O			

表 D.2 (续)

MW	化合物名称	CAS 号	NR/IR	BR	SBR	aMSBR	IIR/BIIR /CIIR	NBR	HNBR	CR	CM /CSM EPDM	EPM/ EPDM	FKM	VMQ/ MQ	PVMQ
78	苯	71-43-2		0	0			0			0				
296	八甲基环四硅氧烷	556-67-2													
108	4-乙烯基环己烯或 4-乙烯-1-环己烯	100-40-3									0				
53	2-丙烯腈或丙烯腈	107-13-1													
168	2-甲基丙烯或三异丁烯	7756-94-7													
92	甲苯	108-88-3								0	0	0			
92	1,3,5-环庚三烯	544-25-2													
136	1-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-环己烯	13898-73-2													
370	十甲基环五硅氧烷	541-02-6													
136	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-环己烯 或柠檬烯	138-86-3													
136	2,5-二甲基-1,5-庚二烯-3-甲醇														
136	3,7-二甲基-1,3,6-辛二烯														
104	乙烯基苯或苯乙烯	100-42-5													
444	十二甲基环六硅氧烷	540-97-6									0				
97	己腈	628-73-9													
118	异丙烯基苯或 α -甲基苯乙烯	98-83-9													
224	2,2,4,4,6,6,8-七甲基壬烷或四异丁烯	15220-85-6													
134	1-己烯-1,6-二腈														
116	1-乙炔基-4-甲基苯	766-97-2									0				
176	1-氯-5-(1-氯乙烯基)-环己烯	13547-07-4													

表 D.2 (续)

[illegible]

层下载图分下
隐藏图分下
盗用正本图
防请正本图