



中华人民共和国国家标准

GB/T 13646—2013
代替 GB/T 13646—1992

橡胶 结合苯乙烯含量的测定 分光光度法

Rubber—Determination of bound styrene content—
Spectrophotometric method

(ISO 5478:2006, Rubber—Determination of bound styrene content—
Nitration method, MOD)

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 发布
中国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。

本标准代替 GB/T 13646—1992《橡胶中结合苯乙烯含量的测定 分光光度法》。

本标准与 GB/T 13646—1992 相比,主要技术差异如下:

- 增加了测试范围(1992 年版的第 1 章,本版的第 1 章);
- 调整了取样步骤(见 6.2,1992 年版的 7.1);
- 修改萃取液 10 mL 为 25 mL(见 7.8,1992 年版的 7.7);
- 修改计算公式中的字母(见 9.1、9.2,1992 年版的 8.1、A.4);
- 将“校正常数的测定”纳入正文(见第 8 章,1992 年版的附录 A);
- 增加“本标准与 ISO 5478:2006 相比的结构变化情况”(见附录 A);
- 增加“本标准与 ISO 5478:2006 技术差异及原因”(见附录 B)。

本标准使用重新起草法修改采用国际标准 ISO 5478:2006《橡胶中结合苯乙烯含量的测定 硝化法》。

本标准与 ISO 5478:2006 相比在结构上有较多调整,附录 A 中给出了本标准与 ISO 5478:2006 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 5478:2006 相比存在的技术性差异涉及的条款已通过在其外侧页面空白位置的垂直单线(|)进行了标示,附录 B 中给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

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通用试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、三角轮胎股份有限公司、中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司研究院、国家橡胶及乳胶制品质量监督检验中心、青岛伊科思新材料股份有限公司、北京橡胶工业研究设计院。

本标准主要起草人:方芳、吴毅、倪淑杰、闫福江、孙枫、张江峰、毕学瑞、曾涛、李小雯、吴国旭、谢君芳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 13646—1992。

橡胶 结合苯乙烯含量的测定 分光光度法

1 范围

本标准规定了用分光光度计测定苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)中苯乙烯含量的方法。

本标准适用于以苯乙烯均聚物补强的苯乙烯-丁二烯橡胶中苯乙烯含量的测定。

本标准适用于苯乙烯含量不高于50%(质量分数)的嵌段共聚物中苯乙烯含量的测定。

本标准适用于SBR与其他聚合物(NR、BR、IR和CR)的共混硫化胶。若已知共混物中SBR的苯乙烯含量,且其余组分不含苯乙烯,则可用本方法估算共混胶中SBR的含量。

在特定光谱区内任何其他不可抽提的芳香族物质的吸收,将会干扰本方法的测定结果。

当胶料中不溶于硝酸的无机填料超过5%(质量分数)时,本方法所得结果偏低。

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

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法(GB/T 15340—2008,ISO 1795:2000,IDT)

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

ISO 4655 橡胶——补强丁苯胶乳——结合苯乙烯总含量的测定(Rubber—Reinforced styrene—butadiene latex—Determination of total bound styrene content)

3 原理

3.1 用丙酮抽提试样,用硝酸硝化,使苯乙烯氧化为对硝基苯甲酸。

3.2 用乙醚萃取对硝基苯甲酸。

3.3 用氢氧化钠溶液将对硝基苯甲酸从乙醚中萃取出来,在紫外光谱区测量其吸光度。

4 试剂与材料

4.1 分析中应使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

警告:由于在下述操作中,不可避免地存在着危及健康和安全的 possibility。因此,在使用酸和乙醚时,应遵守公认的健康和安全防护措施。萃取应在合适的通风橱中进行,且操作时要戴护目镜。

4.2 硝酸, $\rho=1.43\text{ g/mL}$ 。

应使用新鲜硝酸,陈硝酸硝化作用较差。

4.3 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}$ 。

将200 g氢氧化钠溶于水中,稀释至1 000 mL。

4.4 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

将 4 g 氢氧化钠溶于水中,稀释至 1 000 mL。

4.5 无水乙醚,不含过氧化物。

4.6 氯化钠饱和溶液。

4.7 无水硫酸钠。

4.8 参比丁苯橡胶:结合苯乙烯含量(质量分数)约为 23.5%,用于分光光度计校正。

4.9 瓷沸石屑。

4.10 丙酮。

4.11 二氯甲烷。

5 仪器

5.1 锥形瓶:容积为 100 mL 或 125 mL,可与球型冷凝器相连接(5.2)。

5.2 球型冷凝器:有内插磨口,接口与锥形瓶(5.1)相连接。

5.3 分液漏斗:容积 500 mL。

5.4 分光光度计:配有 10 mm 石英池比色皿,能精确测量 260 nm~290 nm 范围内的吸光度。

5.5 沙浴或加热板:带有可调加热装置,能使浓硝酸持续强力沸腾(加热板的表面温度应达到 350 ℃左右)。

5.6 抽提装置:见 GB/T 3516。

6 取样与试样制备

6.1 按 GB/T 15340、GB/T 17783 的规定或直接从生胶、混炼胶(在 110 ℃下硫化 45 min,即可)、硫化试片和橡胶成品中割取所需样品。

6.2 称取已剪碎试样,精确至 0.1 mg。试样的质量(以 g 计)乘以估计的苯乙烯百分含量等于 4.5,以保证待测试液的吸光度在 0.3 至 0.8 之间。如果苯乙烯含量完全未知,则称取 0.5 g 试样。

6.3 将称重后试样(生胶样品、硫化试片样品或橡胶成品样品)用丙酮(4.10)抽提,如果硫化胶中含有沥青类物质,则用二氯甲烷(4.11)抽提,在抽提装置中抽提 6 h。抽提后的试样在 100 ℃±2 ℃烘箱中干燥至恒重。

7 操作步骤

7.1 将干燥后的试样放入锥形瓶(5.1)中,加入 20 mL 硝酸(4.2),再加入少许瓷沸石屑(4.9)。将锥形瓶置于冷的沙浴或加热板(5.5)上,与球形冷凝器(5.2)连接。缓慢加热沙浴或加热板,避免氧化反应过于剧烈。待反应平稳后,剧烈回流至少 16 h,直至得到透亮溶液。

7.2 停止加热,冷却至室温,用 10 mL~20 mL 蒸馏水仔细冲洗冷凝管内壁和磨口接口,冲洗液并入锥形瓶中。

7.3 将反应液转移至 400 mL 烧杯中,并用少量蒸馏水冲洗锥形瓶 3 次。边摇动烧杯,边小心加入氢氧化钠溶液(4.3),调节溶液 pH 值大于 1 后,再滴加硝酸至溶液 pH 值等于 1。

7.4 反应液冷却至室温,转移至分液漏斗(5.3)中,加入 50 mL 乙醚(4.5)萃取,充分摇荡分液漏斗,分层后静置 2 min,将水相放入原 400 mL 烧杯中(7.3)中,再加入 25 mL 氯化钠饱和溶液(4.6)萃取,萃取后水层并入原 400 mL 烧杯中,乙醚相倒入盛有 5 g 无水硫酸钠(4.7)的 250 mL 烧杯中干燥,并将干燥后的乙醚萃取液移至另一个分液漏斗(5.3)中。

7.5 再按 7.4 重复萃取 400 mL 烧杯中水相 2 次,每次乙醚萃取液仍用原来硫酸钠干燥。

- 7.6 干燥后的 3 次乙醚萃取液在分液漏斗(5.3)中混合,加入 50 mL 氢氧化钠溶液(4.4),振荡后分层静置 2 min,将水相放入 250 mL 容量瓶中。再用氢氧化钠溶液(4.4)重复萃取 3 次。
- 7.7 将 4 次氢氧化钠萃取液合并在一个 250 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(4.4)稀释萃取混合液至容量瓶的刻度,摇匀。
- 7.8 用移液管吸取 25 mL 萃取液(7.7)至另一干燥的 250 mL 容量瓶中。用氢氧化钠溶液(4.4)稀释至刻度,充分摇匀,即得试液。
- 7.9 以氢氧化钠溶液(4.4)作参比液,用分光光度计在 265 nm、274 nm 和 285 nm 处测定试液的吸光度。如果吸光度高于 0.8,应减少萃取液(7.8)的量,重新制备试液。
- 7.10 若有参比的 SBR 样品,按 9.1 计算结合苯乙烯含量,若没有参比的 SBR 样品,则按 9.2 计算结合苯乙烯含量。

8 校正常数 (K_1 、 K_2 和 K_3) 的测定

- 8.1 为了得到更准确的分析结果,要用与未知样苯乙烯含量大致相同的共聚物作为参比样品进行分光光度计的校正。例如:未加配合剂的混炼胶标准样品中的苯乙烯含量可用 ISO 4655 进行测定。
- 8.2 测定并用胶料时,为了获得最佳的准确度,要用已知苯乙烯含量的 SBR 与其他橡胶按与试样同样比例制成试样,求出对其他橡胶硝化产物的校正值。
- 8.3 为了获得更准确的分析结果,当不溶于硝酸的无机填料含量超过 5%(质量分数)时,应用与该填料含量相近的已知 SBR 加以校正。
- 8.4 当需要极高的准确度时,应进行重复分析求出校正常数。
- 8.5 按 6.1 至 7.9 的规定制备参比样品,并按 8.6 测定校正常数(吸收系数) K_1 、 K_2 、 K_3 。
- 8.6 参比样品在波长 265 nm、274 nm 和 285 nm 处的平均吸收系数(K_1 、 K_2 、 K_3),按式(1)计算:

$$K = \frac{\left(A \times \frac{V}{m}\right) - K'(1 - X)}{X} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- K ——参比样品在某一波长的吸收系数;
- A ——参比样品试液在指定波长吸光度;
- V ——体积 2.5 L,按 7.8 稀释;
- m ——在 V 体积试液中参比 SBR 的质量,单位为克(g);
- K' ——聚丁二烯硝化产物的吸收系数,即:265 nm、274 nm、285 nm 时分别为 0.373、0.310、0.265;
- X ——参比样品结合苯乙烯含量的质量分数。

9 分析结果的表述

- 9.1 有已知结合苯乙烯含量参比 SBR 样品。结合苯乙烯含量以质量分数表示,按式(2)计算:

$$S = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

其中:

- $S_1 = (100A_1/c - 37.3)/(K_1 - 0.373)$;
- $S_2 = (100A_2/c - 31.0)/(K_2 - 0.310)$;
- $S_3 = (100A_3/c - 26.5)/(K_3 - 0.265)$ 。

式中:

A_1 、 A_2 、 A_3 —— 波长 265 nm、274 nm、285 nm 处的未知试液吸光度;

K_1 、 K_2 、 K_3 —— 按 8.6 计算确定的硝化苯乙烯的吸收系数;

S_1 、 S_2 、 S_3 —— 分别为不同波长试液中结合苯乙烯含量的质量分数;

c —— 未知试液浓度,按 7.8 稀释时,2.5 L 试液中橡胶质量。

所得结果取 2 次平行试验结果的平均值,结果应表示至 2 位小数。

9.2 没有已知结合苯乙烯含量的参比 SBR 样品。结合苯乙烯含量以质量分数表示,按式(3)计算:

$$S = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3} \dots\dots\dots (3)$$

其中:

$$S_1 = \frac{A_{265} \times 3.83}{c} - 0.57$$

$$S_2 = \frac{A_{274} \times 3.61}{c} - 0.45$$

$$S_3 = \frac{A_{285} \times 4.01}{c} - 0.43$$

式中:

A —— 试液在特定波长的吸光度;

c —— 按 7.8 稀释时,2.5 L 试液中橡胶质量;

S_1 、 S_2 、 S_3 —— 分别为不同波长下试液中结合苯乙烯含量的质量分数。

所得结果取 2 次平行试验结果的平均值,结果应表示至 2 位小数。

10 允许差

平行测定的 2 个结果允许差不大于 0.6%。

11 试验报告

试验报告至少应包括下列内容:

- 本标准的名称及编号;
- 识别样品的详细说明;
- 试验结果,表示单位和所用计算方法(9.1 还是 9.2);
- 在测定过程中观察到的任何异常现象;
- 在本标准中未包括的,而被认为是可以采用的任何操作。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 5478:2006 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 5476:2006 相比在结构上有所调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 5478:2006 章条编号对照情况

本标准章条编号	对应 ISO5478:2006 标准章条编号
6.2	6.2.1,6.2.2
6.3	6.3.1,6.3.2,6.3.3
7.1	7.1,7.2,7.3
7.2	7.4
7.3	7.5,7.6
7.4	7.7,7.8,7.9,7.10,7.11
7.5	7.12
7.6	7.13
7.7	7.14
7.8	7.15
7.9	7.16,7.17
7.10	7.18
10	—
11	10
附录 A	—
附录 B	—
注:除了此表中给出的章节编号外,其他章节编号都和 ISO 5478:2006 相同。	

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 5478:2006 技术差异及原因

表 B.1 本标准与 ISO 5478:2006 的技术差异及原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
2	用修改采用国际标准的 GB/T 3516 代替 ISO 1407; 用等同采用国际标准的 GB/T 15340 代替 ISO 1795; 用等同采用国际标准的 GB/T 17783 代替 ISO 4661-2; 删掉 ISO 383 实验室玻璃仪器 互换锥形磨砂接头	本标准将“格拉亥姆冷凝器改为通用球型冷凝器”,正文中没有涉及 ISO 383 的内容
6.3	将抽提时间一整夜改为 6 h	试验验证后结果
7.1	将格拉亥姆冷凝器改为通用球型冷凝器	适应我国技术条件
7.4	增加静止分层时间 2 min	反应液萃取得更完全
10	增加了方法的平行测定允许差	提高数据的精密度

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶 结合苯乙烯含量的测定
分光光度法

GB/T 13646—2013

*

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.gb168.cn

服务热线: 010-51780168

010-68522006

2013年9月第一版

*

书号: 155066 · 1-47407

版权专有 侵权必究



GB/T 13646-2013