



中华人民共和国国家标准

GB/T 16583—2008

代替 GB/T 16583—1996, GB/T 19241—2003

不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定

Identification of saturated rubbers in unsaturated rubbers

2008-04-01 发布

2008-09-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定
GB/T 16583—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 10 千字
2008年6月第一版 2008年6月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-31554

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

前 言

本标准代替 GB/T 16583—1996《不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定 第一部分 酸消化法》，GB/T 19241—2003《不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定 臭氧氧化法》。

本标准将 GB/T 16583—1996 和 GB/T 19241—2003 进行整合修订，在技术内容上无差异。

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/TC 35/SC 2) 归口。

本标准起草单位：北京橡胶工业研究设计院、广州合成材料研究院。

本标准主要起草人：伍江涛、谢宇芳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16583—1996；

——GB/T 19241—2003。

不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定

警告：使用本标准的人员应熟悉正规实验室操作规程。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全与健康制度并确保符合国家的有关法规是使用者的责任。

1 范围

本标准规定了两种鉴定不饱和橡胶中饱和橡胶的试验方法。方法 A 为臭氧氧化法，方法 B 为酸化法。

本标准适用于生胶、未硫化橡胶和硫化橡胶。

由两种方法所得结果不具有可比性。

本标准的局限性：

方法 A 为在大分量的不饱和橡胶（天然橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶等）中含有小分量的饱和橡胶（丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶和乙烯-丙烯共聚物；乙丙橡胶、三元乙丙橡胶）的方法。方法 A 适用于含有以下一种或多种橡胶（异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶）的共混物中测定异丁烯-异戊二烯共聚物（丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶）和乙烯-丙烯共聚物（乙丙橡胶、三元乙丙橡胶）中的一种或共混物的存在。

方法 A 不适用于含有一种或多种配合剂的混合橡胶，不能被丁酮和乙醇混合溶剂完全抽提的聚烯烃、石蜡烃或氯化石蜡的混合物，或者不能被臭氧完全分解的热塑性弹性体。

方法 B 适用于单一或并用不饱和橡胶，如聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、各种丁二烯-丙烯腈共聚物和聚氯丁二烯共混胶中鉴定异丁烯-异戊二烯共聚物（丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶）和乙烯-丙烯共聚物（乙丙橡胶、三元乙丙橡胶）。

方法 B 不适用于含有低分子量聚乙烯或聚苯乙烯的胶料。

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，其随后所有的修改单（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，ISO 1407:1992，MOD）

GB/T 7764 橡胶鉴定 红外光谱法（GB/T 7764—2001，eqv ISO 4650:1984）

HG/T 3837 橡胶 总烃含量的测定 热解法

ISO 7270:1987 橡胶聚合物（单一及并用）的鉴定 裂解气相色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

饱和橡胶 **saturated rubbers**

橡胶主链中含有少量双键的橡胶，例如：含有少量异戊二烯的丁基橡胶和含有少量己二烯的三元乙丙橡胶。

注：这并不意味着异戊二烯和己二烯是丁基橡胶和三元乙丙橡胶中唯一存在的饱和组分。

3.2

不饱和橡胶 unsaturated rubbers

橡胶主链中每隔一定间隔含有相当数量双键的橡胶,例如:异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶。

4 方法 A 臭氧氧化法

4.1 原理

不饱和橡胶中分子链上的双键与臭氧发生反应,并生成能够分解出羧酸的化合物,而饱和橡胶不会受到臭氧的影响,仍保持不变。用水洗掉碱性羧酸盐,回收饱和橡胶,并用红外光谱法或裂解气相色谱法或二者并用的方法进行鉴定。

4.2 试剂

除非另有规定,在试验过程中应仅使用分析纯试剂和蒸馏水或者相当纯度的水。

4.2.1 二氯甲烷(GB/T 16983);

4.2.2 硅藻土(助滤剂);

4.2.3 过氧化氢溶液:质量分数为 0.03;

4.2.4 碘化钾溶液:30 g/L;

4.2.5 碳酸钠溶液:50 g/L;

4.2.6 丁酮-无水乙醇混合溶剂:75+25(V_1+V_2);

4.2.7 1,1,1-三氯乙烷。

4.3 仪器

4.3.1 臭氧发生器:产生的臭氧浓度能够达到约 2%。

4.3.2 红外光谱仪:符合 GB/T 7764 的有关规定。

4.3.3 裂解气相色谱仪:符合 ISO 7270:1987 的有关规定。

4.3.4 恒温干燥箱:可控制加热温度(80 ± 5)℃和(200 ± 5)℃。

4.3.5 恒温水浴箱。

4.3.6 玻璃器皿:索氏抽提器、150 mL 反应瓶和实验室常用玻璃器皿。

4.4 试验程序

4.4.1 预处理

4.4.1.1 称取一定量的生胶或混炼胶在实验室开放式炼胶机塑炼薄通成橡胶薄片,裁取 3 g~5 g 作为试料;硫化橡胶可以直接从成品中裁取 3 g~5 g,并剪成截面积约为 1 mm² 的条形作为试料。

4.4.1.2 按 GB/T 3516 的方法,将 4.4.1.1 试料用丁酮-无水乙醇混合溶剂(4.2.6)在索氏抽提器中抽提至少 4 h,直至与试料接触的溶剂无色时为止。

4.4.1.3 从抽提装置中取出试料,用滤纸吸干过量溶剂,待溶剂挥发后,在 80℃ 的恒温干燥箱中干燥 1 h。

4.4.1.4 把干燥后的试料切成小块,放入 250 mL 的烧杯中,用铝箔紧紧盖住烧杯,尽量减少空气与橡胶的接触。

4.4.1.5 将盖住的烧杯放入 200℃ 的烘箱中保持(20 ± 1)min。

4.4.1.6 从烘箱中取出烧杯,冷却到略高于常温时,取掉铝箔,加入 1,1,1-三氯乙烷将试料完全浸没。

4.4.1.7 用一个表面皿盖住烧杯,将烧杯放在 70℃ 水浴箱中 1 h,并不时地搅拌。如果溶胀后的橡胶试料,不能被溶剂完全浸没,应添加 1,1,1-三氯乙烷至完全浸没橡胶试料为止。

4.4.1.8 趁热过滤溶液,若观测到游离炭黑(溶液呈黑色),则加入少量硅藻土(4.2.2)到溶液中,搅拌过滤后,得到清澈的滤液。

4.4.1.9 在 70℃ 水浴中加热所得滤液,蒸去溶剂,残留物液溶解于 100 mL 的二氯甲烷(4.2.1)中,所得溶液倒入 150 mL 的反应瓶 A 中。

4.4.2 臭氧氧化

4.4.2.1 将 4.4.1.9 溶液冷却至室温。

4.4.2.2 将反应瓶 A 进气口与臭氧发生器连接,出气口与另一个装有 100 mL 碘化钾溶液的反应瓶 B 进气口连接。

4.4.2.3 让含有大约 2% 臭氧的氧气以 100 mL/min 左右的速度通过两个反应瓶。

注：氧气气流中臭氧的浓度和气体流速并不是很关键，这两个因素的变化只对完全反应所需要的时间有影响。

4.4.2.4 在第 2 个反应瓶 B 中出现黄色 10 min 以后停止气体通过。黄色是由于游离碘的析出而产生的，并表明臭氧和不饱和橡胶的反应已经完成。

警告：臭氧与不饱和化合物的反应会产生臭氧化合物。这些臭氧化合物在稀溶液中是稳定的，溶液也没有危险性。然而，当干燥时，这些臭氧化合物会迅速分解，在某些情况下，可能会爆炸。浓缩过氧化物溶液时同样也可能会爆炸。

因此，当进行本操作时，应避免出现反应容器中溶剂量的减少。如果溶剂量减少，应立即停止输入氧气，并加入二氯甲烷至原有水平。

未遵守使用臭氧的指导，也可能导致爆炸。

4.4.3 未反应的饱和橡胶的回收

4.4.3.1 将 4.4.2.4 反应瓶 A 中的溶液移入玻璃蒸发皿或陶瓷蒸发皿内，加入 100 mL 的过氧化氢溶液(4.2.3)。

4.4.3.2 在 70℃ 水浴箱中加热混合物，并不时搅拌直至蒸去二氯甲烷。然后继续加热 1 h。

4.4.3.3 搅拌溶液使所有粘附在蒸发皿边上的不溶残渣分散在水中，倾去清液，使不溶残渣留在蒸发皿中。

4.4.3.4 将残渣溶解在约 50 mL 的二氯甲烷(4.2.1)中，并加入 100 mL 的碳酸钠溶液(4.2.5)。

4.4.3.5 在 70℃ 水浴箱中加热溶液，并不时搅拌，直至二氯甲烷被蒸去，再继续加热 30 min。

4.4.3.6 搅拌溶液使粘附在蒸发皿边缘的残渣分散在水中，倒去清液部分，让不溶残渣留在蒸发皿上，用沸水洗涤残渣三遍，去掉洗涤水。

4.4.3.7 经过 4.4.3.2 至 4.4.3.6 处理后，如果没有残渣留下，表明试样中无饱和橡胶(丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶)存在。如果此时有残渣留下，表明试样中可能有饱和橡胶存在，按 4.4.4 的步骤操作。

4.4.4 饱和橡胶(丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶)的鉴定

4.4.4.1 将经过 4.4.3.6 处理后的残渣溶于几毫升二氯甲烷中，转移到小容器中，并完全蒸去二氯甲烷。

4.4.4.2 按 ISO 7270:1987 或 GB/T 7764 的规定鉴定橡胶。

注 1：少量钠皂对气相色谱图没有影响。

注 2：少量的钠皂可能仍残留在残余物中，在红外光谱中可能出现相应的吸收带，这些吸收带通常不会干扰橡胶的鉴定，但是如果吸收带过强，可能会引起干扰，此时应用沸水洗涤残渣，然后再重复红外测定。

5 方法 B 酸消化法

5.1 原理

在一定条件下，不饱和橡胶会被硫酸和铬酸的混合酸所降解，残留的饱和橡胶可以用红外光谱法或气相色谱法鉴定。

5.2 试剂

除特殊规定外，在试验过程中应仅使用分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

5.2.1 丙酮(GB 686)。

5.2.2 二氯甲烷(GB/T 16983)。

5.2.3 硫酸和铬酸混合消化液：将 200 g 三氧化铬(CrO_3)溶于 500 mL 水中，小心地边搅拌边加入 150 mL 硫酸($\rho=1.84 \text{ Mg/m}^3$)，冷却至室温。

5.3 仪器

5.3.1 红外光谱仪：符合 GB/T 7764 的有关规定，以透射模式或吸收模式操作。

5.3.2 气相色谱仪：按 ISO 7270:1987。

GB/T 16583—2008

5.3.3 磁力恒温搅拌器:可控制 $(45\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.4 不锈钢网:孔径 $45\ \mu\text{m}$ 。

5.3.5 电热板。

5.4 分析步骤

5.4.1 称取 $0.5\ \text{g}\sim 1\ \text{g}$ 磨成粉末状的硫化胶试料(精准至 $0.1\ \text{mg}$)。若橡胶是未硫化的,试验前应先硫化。

5.4.2 将试样放在 $150\ \text{mL}$ 烧杯中,加 $50\ \text{mL}$ 丙酮,在电热板上煮沸 $1\ \text{min}$,然后倾去溶剂。稍稍加热烧杯内容物直至没有丙酮气味。

5.4.3 加入 $50\ \text{mL}$ 酸消化混合液,把烧杯放在磁力恒温搅拌器上,在 $(45\pm 2)^{\circ}\text{C}$,消化 $2\ \text{h}$ 。

警告:不应让丙酮留在烧杯中,把酸混合液加到丙酮中会引起剧烈反应。

5.4.4 将溶液连同内容物倒在 $45\ \mu\text{m}$ 不锈钢网上过滤,先用热水充分洗涤残渣,然后再用丙酮洗涤直至基本无黄色。

5.4.5 若有残渣,按 5.4.8 继续进行,若没有残渣,说明试料中没有丁基橡胶存在,但并不说明没有乙丙橡胶的存在。

5.4.6 按 5.4.1 称取试料,按 5.4.2 处理试料。加入 $30\ \text{mL}$ 硫酸和铬酸混合消化液和 $20\ \text{mL}$ 蒸馏水,把烧杯放在磁力恒温搅拌器上,在 $(45\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 消化 $3\ \text{h}$,接着按 5.4.4 进行。

5.4.7 若在不锈钢网上仍没有残渣,说明试样中也没有乙丙橡胶存在,试验到此结束。若有残渣,按 5.4.8 继续进行。

5.4.8 将 5.4.5 或 5.4.7 所得残渣收集在 $200\ \text{mL}$ 烧杯中,把丙酮蒸干后加 $100\ \text{mL}$ 二氯甲烷,将溶液浓缩至 $30\ \text{mL}$ 。

5.4.9 用 $45\ \mu\text{m}$ 不锈钢网过滤,将滤液收集在 $50\ \text{mL}$ 烧杯中。

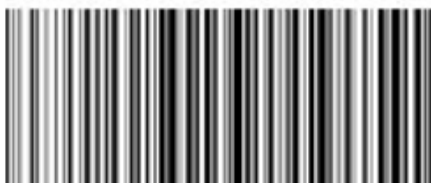
5.4.10 缓慢加热将二氯甲烷溶液蒸发至大约 $5\ \text{mL}\sim 10\ \text{mL}$,接着按 GB/T 7764 进行饱和橡胶的红外鉴定。或直接将 5.4.5 或 5.4.7 所得残渣按 ISO 7270:1987 进行饱和橡胶气相色谱鉴定。

5.4.11 若需半定量测定饱和橡胶含量,重复 5.4.1 至 5.4.7 操作,然后将 5.4.5 或 5.4.7 所得残渣,在 105°C 烘箱中烘 $1\ \text{h}$,取出放入干燥器中,冷却至室温(约 $30\ \text{min}$),称量,再按 HG/T 3837 通氮 $30\ \text{min}$ 裂解后称量。根据 HG/T 3837 计算饱和橡胶在原样中的近似质量分数。

6 试验报告

试验报告应该包括以下内容:

- 识别被测试的样品所需的全部资料;
- 引用的标准;
- 使用的方法——臭氧氧化法或酸消化法;
- 鉴定结果;
- 在试验中观察到的异常现象;
- 试验日期。



GB/T 16583-2008

版权专有 侵权必究

书号:155066·1-31554