

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB/T 9875—2001

橡胶聚合物的鉴定 化学方法

Rubber—Identification of polymers—Chemical method

2001-08-28 发布

2002-05-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准是非等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D297—93《橡胶制品化学分析》中附录 X2《橡胶聚合物的定性鉴定方法》对国家标准 GB/T 9875—1988《硫化橡胶中聚合物的鉴定 化学方法》修订而成。

本标准与 ASTM D297—93 附录 X2 的主要差异：

- 增加了部分溶液的配制方法；
- 增加了采样方法,对制样及样品的处理方法作出了更加明确的规定；
- 增加了橡胶的燃烧特征试验方法和用热解装置来作纸上斑点试验的方法；
- 增加了丁腈橡胶的证实试验方法；
- 增加了热解装置插图和丁基橡胶证实试验装置插图；
- 用甲醇代替无水甲醇；
- 增大了试样量。

本标准与 GB/T 9875—1988 的主要差异：

- 更改了标准名称；
- 增加了部分溶液的配制方法；
- 增加了采样方法,对制样及样品的处理方法作出了更加明确的规定；
- 增加了橡胶的燃烧特征试验方法和用热解装置来作纸上斑点试验的方法；
- 修改了热解装置插图和丁基橡胶证实试验装置插图；
- 增大了试样量。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 9875—1988。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国橡标委通用化学试验方法分技术委员会归口。

本标准负责起草单位:东风金狮轮胎有限公司。

本标准主要起草人:胡绪方。

本标准于 1988 年 7 月首次发布。

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有关法规是使用者的责任。

1 范围

本标准规定了橡胶或橡胶制品中橡胶聚合物的化学定性鉴定方法。
本标准适用于鉴别单独存在的或存在于橡胶制品中的天然橡胶(NR)和异戊橡胶(IR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)等橡胶聚合物。对于并用橡胶建议不采用本标准,除非已用已知并用橡胶对本标准的可靠性进行确认后才可采用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中的引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 3516—1994 橡胶中溶剂抽出物的测定(neq ISO/DIS 1407:1988)
- GB/T 15340—1994 天然、合成生胶取样及制样方法(idt ISO 1795:1992)
- GB/T 17783—1999 硫化橡胶样品和试样的制备 化学试验(idt ISO 4661-2:1987)

3 试剂和材料

分析过程中应使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

- 3.1 甲醇。
- 3.2 盐酸, $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 3.3 硝酸, $\rho=1.40\text{ g/mL}$ 。
- 3.4 三氯甲烷。
- 3.5 溴。
- 3.6 苯酚。
- 3.7 石油醚:沸点 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 3.8 锌粒。
- 3.9 乙酸汞。
- 3.10 乙醚。
- 3.11 氢氧化钠溶液(50 g/L)。
- 3.12 饱和的 β -萘酚的氢氧化钠(50 g/L)溶液:量取 500 mL 氢氧化钠溶液(3.11),慢慢加入 β -萘酚,边加边搅拌,使其溶解,直至其不再溶解为止,然后再过量加入 5 g~10 g。
- 3.13 氢氧化钠溶液(200 g/L)。
- 3.14 亚硝酸钠溶液(18 g/L)。

- 3.15 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液(50 g/L):称取 5.0 g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),溶于适量水中,加 10 mL 硫酸($\rho=1.84$ g/mL),稀释至 100 mL。
- 3.16 盐酸溶液[10%(m/m)]:量取 24 mL 盐酸(3.2),稀释至 100 mL。
- 3.17 碘的四氯化碳溶液(0.2 g/L):称取 0.2 g 碘,溶于四氯化碳中,并用四氯化碳稀释至 1 000 mL。
- 3.18 溶液 I:称取 1.0 g 对二甲氨基苯甲醛和 0.01 g 对苯二酚,溶于 100 mL 甲醇中,加 5 mL 盐酸、10 mL 乙二醇。用适量的甲醇或乙二醇调节其密度为 0.851 g/mL(25/4℃)。该溶液贮存在棕色瓶中可保存数月。
- 3.19 溶液 II:称取 2.00 g 柠檬酸钠($2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)、0.2 g 柠檬酸、0.03 g 溴甲酚绿和 0.03 g 间胺黄,溶于 500 mL 水中。
- 3.20 CR-NBR 斑点试验试纸:移取 2.0 g 乙酸铜和 0.2 g 间胺黄,溶于 500 mL 甲醇中。用此溶液浸湿滤纸,干燥后切成条状。
- 3.21 CR-NBR 斑点试验试液:称取 2.5 g 盐酸联苯胺,溶于 500 mL 甲醇和 500 mL 水的混合液中,加 10 mL 0.1%(m/m)的对苯二酚的水溶液。贮存在棕色瓶中。
- 注:在贮存过程中如形成沉淀,不影响溶液的性能。若溶液避光、隔绝空气,能保存数月。
- 3.22 IIR 斑点试验试纸:空白滤纸条。
- 3.23 IIR 斑点试验试液:称取 5.0 g 黄色氧化汞于 15 mL 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)和 80 mL 水的混合液中,加热煮沸,直至氧化物全部溶解,冷却,用水稀释到 100 mL。
- 3.24 SBR-NR-IR 斑点试验试纸:称取 3 g 对二甲氨基苯甲醛和 0.05 g 对苯二酚,溶于 100 mL 乙醚中,用此溶液浸湿滤纸,干燥后切成条状。
- 注:试纸在棕色瓶中能保存数周,若见光存放易失效。
- 3.25 SBR-NR-IR 斑点试验试液:称取 30 g 三氯乙酸,溶于异丙醇中,并用异丙醇稀释至 100 mL。
- 注意:勿使皮肤接触试剂。

4 仪器

实验室常用仪器及下列仪器。

- 4.1 热解装置:一根长约 120 mm,外径为 4 mm 的玻璃管,距一端约 20 mm 弯成 90°角,并用软木塞与一支 10 mm×75 mm 的试管相连(图 1)。

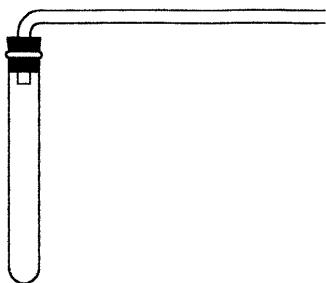


图 1 热解装置

- 4.2 接收器:10 mm×75 mm 的试管,供收集热解产物用。
- 4.3 试管:16 mm×160 mm。
- 4.4 丁基橡胶证实试验装置:如图 2 所示,试管 1 规格为 16 mm×160 mm;试管 2 为具支试管,其规格为 16 mm×160 mm;试管 3 规格为 20 mm×200 mm;烧杯为高型烧杯,其规格为 250 mL。

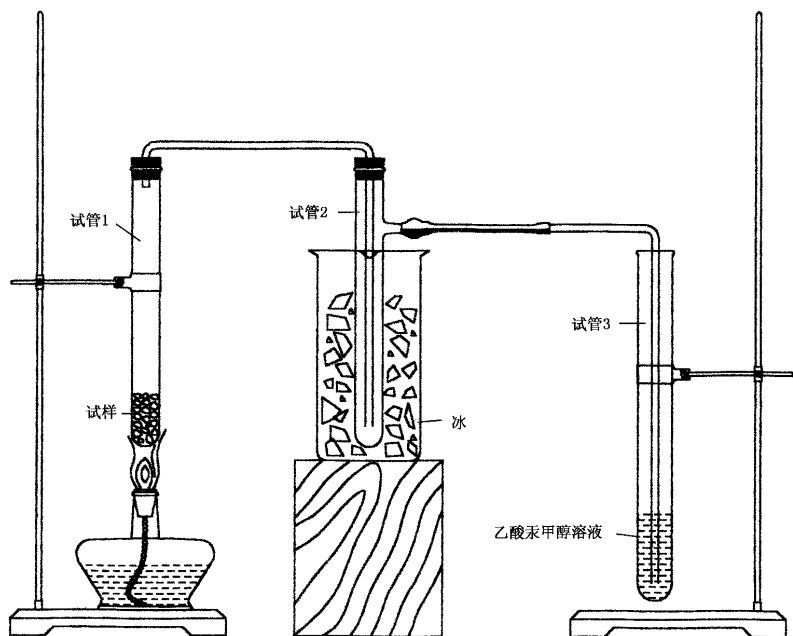


图 2 丁基橡胶证实试验装置

5 样品

5.1 采样和制样

5.1.1 生胶:按 GB/T 15340 采样和制样。

5.1.2 混炼胶:按 GB/T 17783 规定的硫化橡胶的采样和制样方法采样和制样。

5.1.3 硫化橡胶:按 GB/T 17783 采样和制样。

5.2 样品处理

5.2.1 生胶和混炼胶:采用 GB/T 3516 规定的方法,用丙酮抽提,如试样发生溶解现象或抽提效果不好,可依次改用乙醇-甲苯混合溶剂、异丙醇抽提,抽提时间依抽提时所使用的抽提器种类而定,如使用索氏抽提器,抽提时间为 4 h~8 h,如使用快速抽提器,抽提时间为 2 h~4 h。抽提后的试样加热干燥后备用。

5.2.2 硫化橡胶:采用 GB/T 3516 规定的方法,用丙酮-三氯甲烷抽提,如试样抽提效果不好,可依次改用甲醇、异丙醇抽提,抽提时间依抽提时所使用的抽提器种类而定,如使用索氏抽提器,抽提时间为 4 h~8 h,如使用快速抽提器,抽提时间为 2 h~4 h。抽提后的试样加热干燥后备用。

注:以下所提到的试样均指经过处理的试样。

6 分析步骤

对于一个样品,在未鉴定之前,应首先了解其来源和用途,观察其外观,以便对其胶种进行预测,从而简化试验步骤。

6.1 初步试验

6.1.1 燃烧特征试验

取一条试样,在酒精灯上点燃,观察试样在火焰上或离开火焰后的燃烧特征,然后吹熄闻其气味;另

用洁净的铜丝蘸上试样燃烧,记录观察到的现象,对照表 1 进行鉴别。

表 1 燃烧特征试验

橡胶聚合物	燃 烧 特 征			
	燃烧性	自熄性	火焰特征	残渣特征
NR 或 IR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	软化淌滴,起泡、残渣无粘性
SBR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	略膨胀,残渣带节,残渣无粘性
NBR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	略膨胀,残渣带节,残渣无粘性
IIR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	软化淌滴,起泡
CR	难 (中等)	有 (慢)	火焰根部呈绿色,与铜丝一起加热时绿色更明显	膨胀,残渣无粘性

6.1.2 热解产物溶液显色试验

称取 0.5 g~1 g 剪细的试样,置于热解装置(4.1)的试管中,连上玻璃导管,用酒精灯加热至试样分解,当玻璃导管口开始出现蒸气时,将其末端浸没在盛有约 1.5 mL 溶液Ⅱ的接收器(4.2)的液面下,等热解产物明显进入溶液Ⅱ出现液珠后,不管溶液颜色是否发生变化,都将玻璃导管移到另一支盛有约 1.5 mL 溶液Ⅰ的接收器(4.2)中,玻璃导管末端必须浸没在液面下,继续加热至试样完全分解。取下接收器,停止加热(注意:如先停止加热,然后取下接受器,接受器中溶液可能会倒流!),冷却接收器并摇匀,观察溶液Ⅰ和溶液Ⅱ的颜色变化及热解产物的液珠在溶液中的沉浮情况。再将溶液Ⅰ转移到一支试管(4.3)中并加入 5 mL 甲醇,在 100℃的水浴上加热 3 min,观察颜色变化,记录所有观察到的现象。并根据表 2 对材料进行分类。

表 2 热解产物溶液显色试验

橡胶聚合物	溶 液 Ⅰ		溶 液 Ⅱ
	初始颜色	加热后颜色	颜色
空白	浅黄色	浅黄色	绿色
NR 或 IR	棕色	蓝紫色	绿色
SBR	黄绿色	绿色	绿色
NBR	红色	深红色	绿色
IIR	黄色(液珠漂浮)	浅蓝色	绿色
CR	黄色	浅绿色	红色

6.1.3 纸上班点试验

可以从 6.1.3.1 或 6.1.3.2 中任选一种方法进行试验。

6.1.3.1 称取 1 g~2 g 剪细的试样,置于热解装置(4.1)的试管中,连上玻璃导管,然后剧烈加热试验管,当玻璃导管口开始出现蒸气时,把分别在相应的试液中润湿的 CR-NBR 斑点试验试纸、IIR 斑点试验试纸和 SBR-NR-IR 斑点试验试纸,依次放在玻璃导管口,观察并记录试纸的变色情况,然后根据表 3 进行鉴别。

6.1.3.2 把 CR-NBR 斑点试验试纸、IIR 斑点试验试纸和 SBR-NR-IR 斑点试验试纸分别在相应的试液中润湿,然后按顺序平行地排在离压在样品上的加热器件表面 5 mm 以上的位置上,观察并记录试纸的变色情况,然后根据表 3 进行鉴别。

加热器件可以是电加热刀或电烙铁、熨斗或用火焰加热的锉刀,它的热量足以能够生成热解产物的浓烟,但是却不足以点燃橡胶,由于浓烟能迅速散发,试验必须在 4 s~6 s 内完成。必须仔细观察试纸对着烟的那一面颜色的变化。注意不得烤焦试纸和浸渍物质。

表 3 纸上班点试验

橡胶聚合物	CR-NBR 试验	IIR 试验	SBR-NR-IR 试验
NR 或 IR	无特征颜色	棕色	蓝色
SBR	无特征颜色	棕色	蓝绿色
NBR	绿色	浅棕色	黄绿色
IIR	无特征颜色	黄色	浅紫色
CR	紫红色	无特征颜色	绿色

6.2 证实试验

用下面的证实试验来证实通过初步试验所获得的橡胶定性结果。

6.2.1 天然橡胶或异戊橡胶的证实试验

取几毫克试样置于蒸发皿中,加少许三氯甲烷使其溶胀,加几滴溴,停放 2 min,加 1 g 苯酚,在水浴上加热除去三氯甲烷,若出现蓝至红紫色,则表示是天然橡胶或异戊橡胶。

注:试样中含有大量铁盐时,会出现深褐色,干扰观察,可以加少量水,如试样是天然橡胶或异戊橡胶,紫色产物不溶于水而被分离。

6.2.2 丁苯橡胶的证实试验

称取 1 g~2 g 剪细的试样,置于带回流冷凝管的磨口三角瓶中,加入 20 mL 硝酸,煮沸,并回流 1 h。加 100 mL 水。然后将溶液全部转移到分液漏斗中,分别用 50 mL、25 mL、25 mL 乙醚萃取三次,合并乙醚萃取液,用 15 mL 水洗涤两次,弃去水洗涤液,醚层用氢氧化钠溶液(3.11)萃取三次,每次用 15 mL,然后用 20 mL 水洗涤一次,弃去醚层。合并碱萃取液和水洗涤液,用盐酸(3.2)中和并过量 20 mL。在水浴上加热,加入 5 g 锌粒,以还原反应所产生的硝基苯甲酸。待锌粒完全溶解后,用氢氧化钠溶液(3.13)中和,并过量至生成的沉淀刚刚溶解为止。用 15 mL 乙醚萃取两次,弃去醚层。用盐酸(3.2)酸化水溶液至弱酸性,冷却至室温,加 2 mL 亚硝酸钠溶液,将该重氮化的溶液倒入到饱和的 β-萘酚的氢氧化钠溶液中,如果溶液出现红色,并且加入过量的氢氧化钠溶液(3.13)后,溶液颜色加深,则表示有丁苯橡胶存在。

注意:试验必须在通风橱中进行。

6.2.3 丁腈橡胶的证实试验

称取 0.5 g~1 g 剪细的试样,置于热解装置(4.1)的试管中,连上玻璃导管,用酒精灯加热至试样分解,当玻璃导管口开始出现蒸气时,将其末端浸没在盛有约 3 mL 甲醇的接收器(4.2)的液面下,待试样完全分解后,取下接受器,停止加热(注意:如先停止加热,然后取下接受器,接受器中溶液可能会倒流!)。将接受器中的溶液转移到另一只试管(4.3)中,然后加一滴氢氧化钠溶液(3.13),再加 1 mL 硫酸亚铁溶液,在水浴上加热片刻,用盐酸溶液(3.16)酸化至弱酸性,如有绿色沉淀生成,表示有丁腈橡胶存在。

6.2.4 丁基橡胶的证实试验

6.2.4.1 丁基橡胶干馏时产生一种难于冷凝的白色蒸气和一种浅黄色油。

6.2.4.2 称取 1 g~2 g 剪细的试样,置于丁基橡胶证实试验装置(4.4)的试管 1 中,将 0.5 g 乙酸汞和 10 mL~15 mL 甲醇加入试管 3 中,按图 2 连接,并用冰块冷却试管 2,然后剧烈加热试管 1,使试样全部分解,逸出的分解产物被试管 3 中溶液吸收,当试样完全分解后,取下试管 3,停止加热试管 1(注意:如先停止加热,然后取下试管 3,试管 3 中溶液可能会倒流!)。弃去试管 2 中收集的液体,将试管 3 在水浴上加热蒸发,除去甲醇,注意在快蒸干时不能过热。往残留物中加入 25 mL 石油醚,并加热煮沸,过滤出

不溶物,将滤液浓缩,用冰冷却,摩擦容器壁以促使结晶。将此汞衍生物在 $30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 时干燥,测定其熔点(约 55°C)。若将此汞衍生物与用丁基橡胶以相同方法制得的汞衍生物作混熔试验,结果将会更准确。此化合物是由丁基橡胶干馏生成的异丁烯转化而成的甲氧基异丁基乙酸汞 $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{HgOCOCH}_3]$ 。

6.2.5 氯丁橡胶的证实试验

用洁净的铜丝蘸上试样燃烧,有持续的绿色火焰表明有氯存在。

取 0.2 g 试样与 2 mL 碘的四氯化碳溶液一起振荡,如果在 $2\text{ min}\sim 3\text{ min}$ 中内紫色明显褪去,表示是氯丁橡胶。

7 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本国家标准的编号;
 - b) 有关样品的全部情况;
 - c) 采用的鉴定方法;
 - d) 样品中聚合物的鉴定结果;
 - e) 在试验过程中观察到的任何异常现象;
 - f) 试验人员;
 - g) 试验日期。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶聚合物的鉴定 化学方法

GB/T 9875—2001

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 13 千字
2002 年 2 月第一版 2002 年 2 月第一次印刷
印数 1—2 000

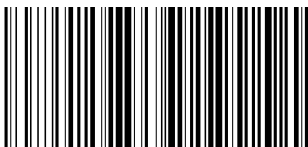
*

书号: 155066·1-18059 定价 10.00 元
网址 www.bzcbbs.com

*

科 目 595—545

版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 9875-2001