

ICS 83.060
G 40



中华人民共和国国家标准

GB/T 15904—2018
代替 GB/T 15904—1995

橡胶 聚异戊二烯含量的测定

Rubber—Determination of polyisoprene content

2018-03-15 发布

2018-10-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 15904—1995《橡胶中聚异戊二烯含量的测定》。与 GB/T 15904—1995 相比,主要技术变化如下:

- 修改了标准名称;
- 增加了警告语;
- 修改了规范性引用文件(见第 2 章,1995 年版的第 2 章);
- 删除了试剂“三氯甲烷(GB/T 682)”(1995 年版的 4.2);
- 修改“100 mL 单口消化烧瓶”为“100 mL 三口消化烧瓶”(见图 1,1995 年版的图 1);
- 增加了分析天平(见 5.4);
- 增加了蒸馏时的推荐温度(见 6.4.2 的注);
- 增加了滴定终点判断方法(见 6.6.1);
- 修改“丙酮-三氯甲烷(32:68)混合溶剂”为“丙酮溶剂”(见 7.2,1995 年版的 7.2)。

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。

本标准主要起草单位:抚顺伊科思新材料有限公司、西双版纳州质量技术监督综合检测中心、北京市理化分析测试中心、北京橡胶工业研究设计院、沈阳市化工学校。

本标准主要起草人:林庆菊、王龙庆、李保卫、毕学瑞、范筱京、赵建业、苍飞飞、张翠翠、牛华锋、脱锐、丁晓英、王春龙。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 15904—1995。

橡胶 聚异戊二烯含量的测定

警示——使用本标准的人应熟悉正规实验室操作规范。本标准并未指出与其有关的所有安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家法律法规的相关规定。

注意:本标准中规定的一些步骤可能会产生一些物质或废弃物,这些可能会给当地的环境带来危害。使用后应参考适当的文件对这些物质进行安全处理和处置。

1 范围

1.1 本标准规定了橡胶即天然胶、异戊胶、巴拉塔胶和古塔波胶中聚异戊二烯含量的测定方法,具体包括天然、异戊胶乳固形物、固体生胶以及硫化胶或未硫化胶。

1.2 软质胶中的配合剂,例如炭黑、矿物油和硫磺无干扰作用(见表 1 和 7.2)。若有乙酸乙烯酯聚合物,本方法不适用。

1.3 本方法适用于 1.1 中所述橡胶与丁苯、顺丁和丁腈橡胶的并用胶。

如有卤化橡胶,测定步骤需按 6.6.3 进行修正。由于卤化橡胶也能与铬酸反应而产生某些干扰,若它是并用胶的主体,则可能阻碍聚异戊二烯与铬酸的反应。因而要用含干扰橡胶的已知混合物检查消化是否完全。

1.4 本方法也适用于测定再生胶中聚异戊二烯含量,但测量值总比估计值低。

1.5 除 1.3 中所述的各种橡胶,若还有其他橡胶(如:氯磺化聚乙烯橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶、氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶),消化时间需做调整。测定值需和类似并用胶所得结果比较校正,否则本方法不适用。并用胶组分中聚硫橡胶产生的偏差最大(见表 2)。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定

GB/T 4497.1 橡胶 全硫含量的测定 第 1 部分:氧瓶燃烧法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8290 浓缩天然胶乳 取样

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法

3 原理

试样中的聚异戊二烯用硫酸、铬酸混合液加热消化,用蒸汽蒸馏出形成的乙酸,抽气除去馏出液中的二氧化碳。然后用氢氧化钠溶液滴定乙酸。

在规定的试验条件下,异戊二烯单元氧化生成乙酸的产率为 75%,据此计算测定结果。

4 试剂

在分析过程中,只应使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 要求的三级水或三级以上的水。

- 4.1 丙酮。
- 4.2 三氧化铬。
- 4.3 浓硫酸($\rho_{20} = 1.84 \text{ g/mL}$)。
- 4.4 碘化钾。
- 4.5 硫代硫酸钠。
- 4.6 氢氧化钠。
- 4.7 酚酞。
- 4.8 乙醇,95%(体积分数)。
- 4.9 铬酸混合消化液:将 200 g 三氧化铬(4.2)溶于 500 mL 水中,在搅拌条件下小心加入 150 mL 浓硫酸(4.3)。
- 4.10 碘化钾溶液(84 g/L):将 84 g 碘化钾(4.4)溶于水中,用水稀释至 1 000 mL。
- 4.11 硫代硫酸钠溶液(79 g/L):将 79 g 硫代硫酸钠(4.5)溶于水中,用水稀释至 1 000 mL。
- 4.12 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 或 0.1 mol/L]:按 GB/T 601 进行配制和标定。
- 4.13 酚酞指示液(2 g/L):称取 0.2 g 酚酞(4.7),溶于乙醇(4.8)中,用同样的乙醇(4.8)稀释至 100 mL。

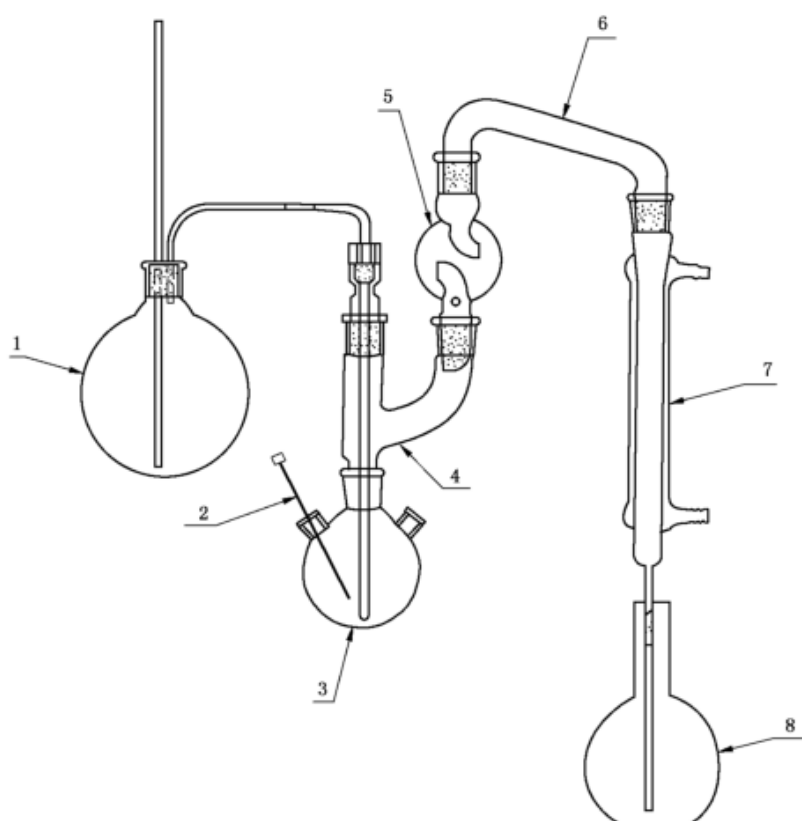
5 仪器

5.1 抽提装置

见 GB/T 3516。

5.2 消化蒸馏装置

见图 1。图中标明的各部件,在连接顺序不变的条件下,均可用功能相同的仪器代替。



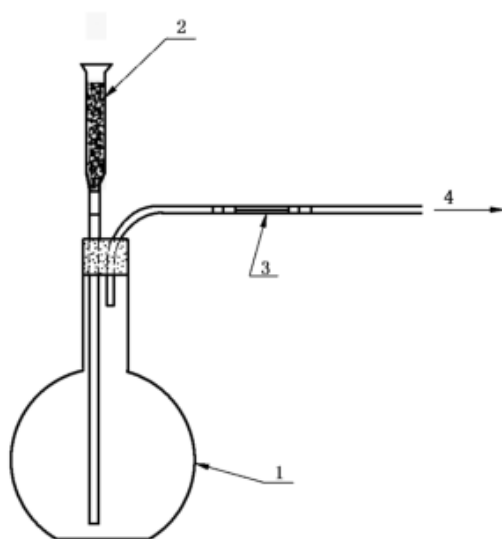
说明：

- 1——蒸汽发生烧瓶(500 mL)；
- 2——温度计；
- 3——消化烧瓶(100 mL)；
- 4——克莱森应接管；
- 5——蒸馏阱；
- 6——应接管；
- 7——冷凝管；
- 8——接收烧瓶(500 mL)。

图 1 消化和蒸馏装置

5.3 抽气及二氧化碳吸收装置

见图 2。



说明：

- 1——接收烧瓶；
- 2——二氧化碳吸收管，内装钠石灰；
- 3——毛细管；
- 4——连接真空泵的减压线。

图 2 抽气装置

将一根长 100 mm、孔径为 1 mm 的毛细管与真空泵的减压管连接后，使通过接收烧瓶的抽气速率保持在 26 mL/s~40 mL/s。在减压管上可连接一个流量计，以确保抽气速率在规定的范围之内。

抽气速率可用下列方法检验：

将一量筒倒置于充满水的烧杯中，然后将一根连接减压管的乳胶管插入量筒中。通过毛细管排除空气，抽气速率与水充入量筒的速度相同。

5.4 分析天平

精确至 0.1 mg。

6 分析步骤

6.1 试样制备

对于生胶和硫化胶试样，按 GB/T 15340 规定将试样压成或剪成厚度不超过 0.5 mm 的薄片。乳胶按 GB/T 8290 规定取样并制膜。

根据所采用的装置及试样中聚异戊二烯的大致含量称取一定质量试样，精确至 0.1 mg。对于图 1 所示装置，试样质量一般以 0.15 g~0.25 g 为宜。如果估计聚异戊二烯含量特别低，则需加大试样质量。

6.2 抽提

将称好的试样，用滤纸包好，放入抽提杯中，按 GB/T 3516 规定的方法进行抽提。

6.3 消化

将经抽提并干燥的试样，放入图 1 的消化烧瓶中，加入 25 mL 的铬酸混合消化液(4.9)。在接收烧

瓶中加 100 mL 水。直接加热消化瓶使混合物温度至 $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，消化 30 min。使用温度计测消化液温度，以确定加热器的控温位置。

若试样是天然胶或异戊胶与 1.5 中所述橡胶的并用胶，则这类橡胶不可能都被彻底消化，但聚异戊二烯能被消化。

对不同型号的图 1 装置，根据消化烧瓶的大小所取试样量多少，可适当增加铬酸混合消化液(4.9)用量，延长消化时间至 1 h。但对同一装置，应保持相同的消化时间。

6.4 蒸馏

6.4.1 在消化期间，应拔去蒸汽发生烧瓶的瓶塞，加热蒸汽发生烧瓶，以便消化结束时可立即输送蒸汽。

6.4.2 消化结束后，将具塞导管的瓶塞塞住蒸汽发生烧瓶的瓶嘴，使蒸汽立即进入消化烧瓶，同时继续加热消化烧瓶，并保持消化烧瓶内消化液至适当温度或呈微沸状态，使消化液总体积保持在 75 mL 左右。控制蒸馏和冷却速度，使冷凝液温度不超过 30°C 。

注：此处推荐温度为 $110^\circ\text{C} \sim 115^\circ\text{C}$ ，目的为蒸馏出乙酸。

6.4.3 用图 1 所示装置时，需收集 150 mL 蒸馏液。所用装置较大时，应增大蒸馏液收集量。

6.4.4 蒸馏完毕(图 1 装置通常需 20 min)，卸下接收烧瓶导管，用蒸馏水洗涤导管，洗涤液并入接收烧瓶中，并将接收烧瓶与抽气装置连接起来。

6.4.5 撤离接收烧瓶后，将蒸汽导管立即脱离消化烧瓶，以免移开热源时，铬酸混合液倒吸到蒸汽发生烧瓶中。

6.5 抽气

将蒸馏液的温度冷却至室温后抽气，无论用哪种消化和蒸馏装置，抽气时间均为 30 min。

6.6 滴定

6.6.1 从抽气装置上卸下接收烧瓶，用蒸馏水洗涤导管，洗涤液收集于接收烧瓶中。加 5 滴酚酞指示液(4.13)，根据聚异戊二烯估计含量的高低，选用 0.05 mol/L 或 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液(4.12)滴定。滴定至溶液变微红色，并在半分钟内不褪色。

6.6.2 同时做空白试验。更换铬酸混合消化液(4.9)时也应重新做空白试验。

6.6.3 若怀疑有卤化橡胶，可在抽气后往蒸馏液中加 5 mL 碘化钾溶液(4.10)，并用硫代硫酸钠溶液(4.11)滴定除去生成的碘(黄色褪去)。然后按照 6.6.1 所述步骤测定。

7 分析结果的表述

7.1 若无结合硫或结合硫含量未知，聚异戊二烯含量 W_p ，以质量分数表示，则可按式(1)计算：

$$W_p = \frac{0.0908 \times (V_1 - V_0) \times c}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

V_1 —— 滴定试液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 —— 滴定空白所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c —— 氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m —— 试样的质量，单位为克(g)；

0.0908 —— 在规定的试验条件下，异戊二烯单元氧化生成乙酸的产率为 75%，据此得出的化学计算常数。

7.2 若已知结合硫含量,则聚异戊二烯含量 W'_p ,以质量分数表示,按式(2)计算:

$$W'_p = W_p \times (1 + 0.015W_s) \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

W_p ——按 7.1 计算的聚异戊二烯含量;

W_s ——结合硫含量。

胶样经丙酮溶剂抽提、干燥后,按照 GB/T 4497.1 规定测定结合硫含量。

表 1 橡胶配合剂的干扰程度

配合剂	干扰情况
结合硫	见 7.2
炭黑	在胎面胶中未测出干扰
纤维素	作用与橡胶烃相当的组分不超过其质量的 2%,可忽略
沥青烃(矿物胶)	用丙酮抽提除去,否则结论有误差
褐色油膏	用丙酮抽提后可忽略
聚异丁烯	基本无干扰
乙酸乙酯均聚物或共聚物	有这类配合剂,本方法无效

表 2 在铬酸氧化过程中橡胶类材料的特性

材料	特性
硬质天然胶或硬质异戊胶制品	见 7.2
天然胶(巴拉塔胶)	与异戊二烯聚合物大致相当
聚硫橡胶	质量约为聚硫橡胶 18%的组分,作用相当于异戊二烯聚合物
丁腈橡胶	质量约为丁腈胶 1.5%~2%的组分,作用相当于异戊二烯聚合物
丁苯橡胶	质量约为丁苯胶 3%的组分,作用相当于异戊二烯聚合物
氯丁橡胶	如用修正步骤,又排除氯(见 6.6.3)干扰,质量约为氯丁橡胶 3%的组分,作用相当于异戊二烯聚合物
丁基橡胶	实际不反应,因妨碍天然胶或异戊二烯橡胶完全反应而产生干扰

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡 胶 聚 异 戊 二 烯 含 量 的 测 定
GB/T 15904—2018

*

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(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年3月第一版

*

书号: 155066 · 1-59773

版权专有 侵权必究



GB/T 15904-2018