用TGA测定橡胶中油的含量

Ni Jing，Jürgen Schawe 博士

橡胶的组分分析在质量控制和产品研发方面都是非常重要的。本文中，使用TGA/SDTA851^{e}测定了NR/SBR橡胶共混物油的含量，同时研究了加热速率优化和使用真空对油的气化和聚合物分解的分离程度。结果显示低加热速率提高了油测定的准确度，但是分析的时间相应变长。然而，减小环境压力可以快速非常准确地测定油的含量。

前言

一种聚合物通常含有多种聚合物组分以及各种添加剂，例如：交联剂、增塑剂、填料、稳定剂、阻燃剂等。橡胶的生产过程和物理性能主要依赖于橡胶的组分。

橡胶的组分分析对于橡胶生产商和购买方以及进行橡胶研发的科学家都是非常重要的。这种分析的目的就是帮助进行原材料和硫化产品的质量控制，研发新的配方以及优化共混和硫化过程中的各种加工参数。

表1
NR/SBR弹性体共混物的组分(质量百分比)

NR	25.5%
SBR	7.2%
硫化剂(例如硫磺)	4.0%
油	9.1%
其它增塑剂	0.5%
碳黑	4.3%
无机填料	49.0%

橡胶中使用的最重要的增塑剂是油。它们提高了橡胶的流动性能、加工性能以及物理性能。测定橡胶中油的含量比较困难，因为油的气化和聚合物的分解经常重叠。所以要想准确测定油的含量需要确保油在低温下挥发的实验条件。

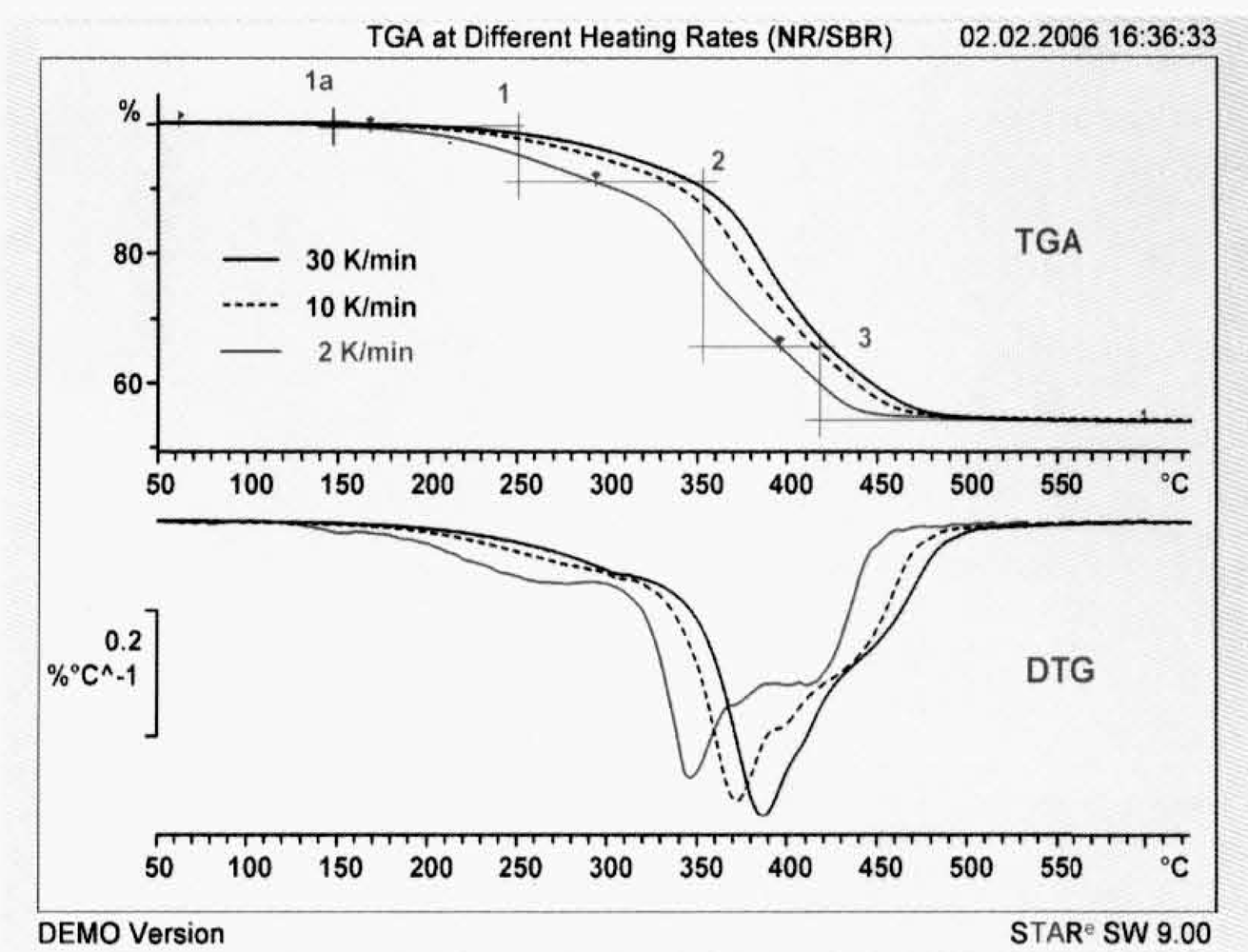

图1
BR/SBR共混物的TGA和DTG曲线，加热速率分别为2、10和30K/min，常压氮气。

橡胶中油的挥发包含了一个相转变过程和一个时间依赖性的传送过程。加速油的挥发可以通过两种途径，一是使用小质量的样品，这样可以提高表面/体积比，从而可以加速油的挥发；二是减小压力。低加热速率也能够延长分解温度之前的挥发时间。

相反，聚合物的分解温度几乎不受样品质量、加热速率和压力的影响。所以可以通过优化这些参数提高气化和聚合物分解的程度，这样就可以获得一个更准确的油含量测试结果。下面NR/NBR橡胶共混物的例子中给与了证明。

实验细节

使用TGA/SDTA851^{e}进行测试。表1给出了所研究的材料组分。样品在30μL的氧化铝坩锅中进行测试，样品量约为20mg。在50°C到625°C的范围内测试样品的重量变化，加热速率分别为2、10和30K/min，气氛为常压氮气。另外一个样品也用10K/min的加热速率进行测试，但是测试在10mbar的压力下进行(即在一定的真空度条件下)。

测试在氮气条件下进行是因为在这项研究中我们并不关心碳黑的含量。

台阶		台阶高度(%)			配方(%)
		30K/min	10K/min	2K/min	
1a	挥发组分和水	–	–	0.8	0.5
1	油	4.6	6.3	8.4	9.1
2	NR分解	34.1	21.9	25.4	25.5
3	SBR分解	7.2	17.3	11.3	7.2
	残留量	53.9	54.2	53.9	53.3
聚合物＋硫化添加剂		41.3	39.2	36.7	36.7

表2 在2、10和30K/min以及常压氮气条件下测试的NR/SBR共混物的质量损失台阶结果

加热速率对油含量测定的影响

图1显示了常压下加热速率为2、10和30K/min的样品测试曲线。质量损失主要有三个台阶。

台阶1对应挥发性组分的失重，例如水分和油。当2K/min加热(最低速率)时，这个台阶可以被分成两个不同的质量损失区域，分别为170℃以前的失水，然后是300℃以前的油挥发。
台阶2和台阶3对应于NR和SBR的分解。残余物为无机添加剂和碳黑。使用DTG曲线对TGA曲线进行计算，结果总结在表2中。

从测试曲线中可以看出，包含质量损失的这些效应在更低的加热速率下向低温方向偏移。这样的结果可以很好地分离每一个过程。油的挥发和聚合物分解分离程度的改善使得油含量的测试值从4.6% (30K/min)变化到8.4%(2K/min)。后者更接近于配方的真实值9.1%。低加热速率条件下分辨率的提高使得每一种聚合物组分都能够准确测定。

分解台阶(2和3)的总质量损失与聚合物组分(25.5%+7.2%)和硫化添加剂(4%)的总和(36.7%)吻合得很好。

压力对油含量测定的影响

通过10mbar和1000mbar氮气条件下的样品测试来进行压力影响的研究，加热速率为10K/min。图2中显示了TGA和DTG曲线，结果总结在表3中。标记(M)的温度为台阶的中点。另一个温度是DTG曲线的峰值温度。

DTG曲线显示，在真空条件下油在更低的温度下挥发，但是聚合物的分解温度保持不变。两种聚合物组分的分解台阶在真空条件下可以分离得更好因为分解的气体产物在减压条件下可以更快地扩散出样品。

油的含量也可以在真空10K/min加热的条件下准确地测定。10K/min的真空测试的分辨率和常压2K/min的测试相当(图2)。聚合物组分和硫化剂的含量是36.1%。真空条件下测试的油的含量比常压下的测试值更接近于真实值。

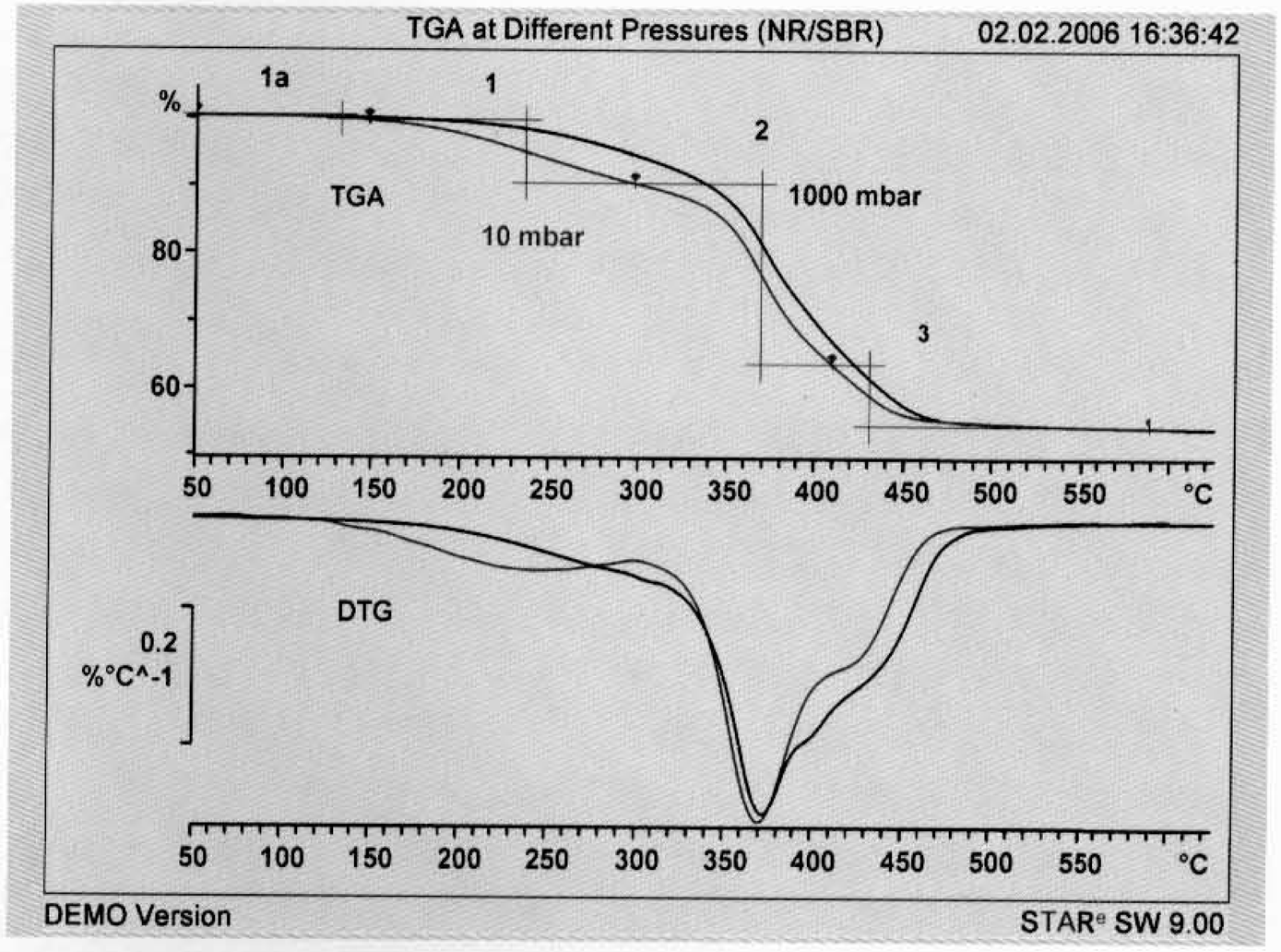

图2 NR/SBR共混物的TGA曲线和DTG曲线，测试条件分别为10mbar和1000mbar，氮气，10K/min

台阶		1000 mbar		10 mbar		Formulation
		Temperature	Step height	Temperature	Step height	
1a	挥发组分和水	–	–	(M) 130.8 ℃	0.6%	0.5%
1	油	(M) 264.2 ℃	6.3%	246.1 ℃	9.2%	9.1%
2	NR分解	371.6 ℃	21.9%	370.4 ℃	26.9%	25.5%
3	SBR分解	(M) 425.1 ℃	17.3%	(M) 431.8 ℃	9.2%	7.2%
	残留量	–	54.2%	–	54.3%	53.3%
聚合物＋硫化添加剂			39.2%		36.1%	36.7%

表3 NR/SBR共混物的失重台阶结果，测试条件分别为10mbar和1000mbar，氮气，10K/min

结论

橡胶中油的含量可以用TGA进行测试。在低加热速率和/或减压(真空)条件下测试可以获得最准确的结果。

低加热速率提高了不同过程的分离效果，特别适合于分离油的挥发和聚合物组分的分解。然而测试时间比较长。

减压下进行的测试缩短了测试的时间，使得橡胶中增塑剂(油)的含量和聚合物组分的含量可以被准确地测定。

残余物中碳黑和灰分的分离需要在氧化性气氛中进行测试。

水泥中硫酸钙二水合物和半水合物的测定

Markus Schubnell博士

前言

水泥主要是由硅酸钙、铝酸钙和铁铝酸钙组成。除了这些主要的成分，还添加了各种小剂量的添加剂。

一种重要的添加剂是二水石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)或半水石膏($CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$)。石膏被磨成粉末可以用来延迟水泥的凝结和硬化。如果没有石膏，含水的铝酸钙会在约10分钟内结晶，石膏可以使这一过程延迟数小时甚至数天，这决定于石膏的含量。所以在石膏的质量控制过程中知道二水$CaSO_4$或半水$CaSO_4$的含量是非常重要的。

实验细节

用热重分析测定石膏含量是一种很好的方法。加热时二水合物和半水合物会失去它们的结晶水。对于二水合物，失水分两步进行(经过半水合物)，而对于半水合物仅仅只有一步失水。实验的难题是这两种反应发生的温度范围非常接近，而且根据实验条件的不同很可能重叠。这使得两种类型的石膏很难甚至无法被定量分析。

为了分离这两种类型的石膏，样品必须在一个几乎完全密封的坩锅内进行加热。这可以使半水合物的脱水向高温方向偏移，从而提高了两种过程的分离程度。水泥中石膏的含量通常用百分比表示。从化学当量来分析，二水合物脱水的总质量损失应该为20.9%，这其中包含一个15.7%的台阶(二水合物→半水合物)和一个5.2%的台阶(半水合物→无水形态，依赖于二水合物的质量)。半水合物的失水质量损失应为6.2%。

例如假定水泥中的半水合物的含量为1%，1mg水泥样品中半水合物的失水仅为0.61μg。基于这样的原因，分析的样品量要尽可能的大。因为只有铝坩锅可以密封，所以实验使用100μL的铝坩锅，使用带50-μm孔的坩锅进行密封。

首先分析纯硫酸钙二水合物、纯硫酸钙半水合物和二者的混合物。然后分析三个水泥样品，水泥样品中的二水合物和半水合物的含量是已知的。

结果

图1显示了纯样品以及它们的混合物的测试结果。结果显示二水合物样品和半水合物样品都已经含有少量的无水硫酸钙。通过计算，这两种水合物的纯度分别为93.1%(半水合物)和94.5%(二水合物)。对于这样的纯度，混合物的质量损失应为12.8%。这一数值与测试值12.7%吻合很好。

图2显示了三种水泥样品的测试结果，水泥样品中含有不同含量的二水合物和半水合物。