



中华人民共和国国家标准

GB/T 14837.1—2014
GB/T 14837—1993

橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶 和未硫化胶的成分 第1部分:丁二烯 橡胶、乙烯-丙烯二元和三元共聚物、 异丁烯-异戊二烯橡胶、异戊二烯橡胶、 苯乙烯-丁二烯橡胶

Rubber and rubber products—Determination of the composition of
vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry—Part 1: Butadiene,
ethylene-propylene copolymer and terpolymer, isobutene-isoprene, isoprene
and styrene-butadiene rubbers

(ISO 9924-1:2000, MOD)

2014-12-05 发布

2015-06-01 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

GB/T 14837《橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶和未硫化胶的成分》分为三个部分：

- 第1部分：丁二烯橡胶、乙烯-丙烯二元和三元共聚物、异丁烯-异戊二烯橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶；
- 第2部分：丙烯腈-丁二烯橡胶和卤化丁基橡胶；
- 第3部分：抽提后的烃橡胶、卤化橡胶、聚硅氧烷类橡胶。

本部分为 GB/T 14837 的第1部分。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 14837—1993《橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法》。与 GB/T 14837—1993 相比，主要技术性差异如下：

- 修改了标准名称；
- 增加了规范性引用文件 GB/T 14838—2009(见第2章)；
- 删除了“试剂和材料”中的“碳酸钙”和“标准参比炭黑”(见1993年版4.3、4.4)；
- 修改了热重分析仪元件配置的规定(见5.1,1993年版5.1)；
- 删除了对氮气流速“25 mL/min~40 mL/min”的规定(见1993年版6.1.1,6.2.5)；
- 增加了对炭黑与碳酸钙鉴别原理的表述(见6.2.1)；
- 删除了对升降温速率“20 °C/min”的规定(见1993年版6.2.8,6.2.10,7.8)；
- 增加了精密度部分(见第9章)；
- 修改了试验报告的内容(见第10章,1993年版第9章)。

本部分使用重新起草法修改采用 ISO 9924-1:2000《橡胶与橡胶制品 热重法测定硫化胶和未硫化胶的成分 第1部分：丁二烯橡胶 乙烯-丙烯二元和三元共聚物 异丁烯-异戊二烯橡胶 异戊二烯橡胶 苯乙烯-丁二烯橡胶》。

本部分与 ISO 9924-1:2000 的技术性差异及其原因如下：

- 增加了“若有石墨存在”内容(见3.3,7.2.7,8.1.3,8.1.4,8.2.4)。石墨是橡胶混炼和硫化过程中可能用到的一种补强剂，增加后使本部分内容更全面。
- 修改了原理的部分内容，将“在氮气气氛下将炉温从 550 °C 升高到 650 °C”，“保温 15 min 或至基线平直”(ISO 9924-1:2000 的 3.3)改为“在氮气气氛下将炉温降到 300 °C”，“然后将炉温升到在 650 °C，恒温 15 min 或直至恒重”(本部分的 3.3)。修改后原理表述更合理，并与“测量步骤”章节一致。
- 修改了操作步骤中的升温速率，将“以仪器所能达到的最大升温速率”改为“升温速率 20 °C/min 或以尽快的升温速率”(本部分的 7.2.7, ISO 9924-1:2000 的 7.2.7)。修改后使样品分解过程更均匀并有利于统一操作步骤。
- 修改了 8.2.3, 将炭黑的含量为“从 550 °C 到 650 °C 阶段质量变化的百分比”(ISO 9924-1:2000 的 8.2.4)改为“从 300 °C 到 650 °C 恒温结束时质量变化的百分比”(本标准的 8.2.3)。修改后表述更合理，并与“测量步骤”章节一致。

本部分与 ISO 9924-1:2000 相比在规范性技术文件上做了调整，以适应我国技术条件，调整的情况反映在第2章“规范性引用文件”中，具体调整如下：

- 用修改采用国际标准的 GB/T 3516—2006 代替 ISO 1407:1992；
- 用等同采用国际标准 ISO/TR 9272:2005 的 GB/T 14838—2009 代替 ISO/TR 9272:1996。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分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会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本部分起草单位:中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院、贵州轮胎股份有限公司、中油股份独山子石化分公司研究院、北京橡胶工业研究设计院、广州合成材料研究院有限公司、上海市质量监督检验技术研究院、双钱集团股份有限公司、北京市理化分析测试中心。

本部分主要起草人:赵霞、吴春红、周吉、孙枫、丁晓英、覃红阳、刘峻、董文武、邹涛。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 14837—1993。

橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶 和未硫化胶的成分 第1部分:丁二烯 橡胶、乙烯-丙烯二元和三元共聚物、 异丁烯-异戊二烯橡胶、异戊二烯橡胶、 苯乙烯-丁二烯橡胶

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

1.1 GB/T 14837 的本部分规定了使用热重分析仪测定硫化胶和未硫化胶中总有机物、炭黑和灰分等组分含量的方法。其中 300 ℃时的质量损失为胶料中挥发性物质含量的近似值。

1.2 本部分适用于下列橡胶和其单用或并用的硫化胶或混炼胶:

- a) 合成异戊二烯橡胶或天然橡胶(IR 或 NR);
- b) 丁二烯橡胶(BR);
- c) 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR);
- d) 异丁烯-异戊二烯橡胶(通称丁基橡胶,IIR);
- e) 乙烯-丙烯二元和三元共聚物(EPM,EPDM)。

注:若预先验证过本方法适用于含有类似组分的已知胶料和硫化胶,则本方法适用范围可以扩大到除本条规定以外的其他胶料的分析。其他胶料组分的分析属于 GB/T 14837 第2部分范围。

1.3 本部分不适用于那些在裂解时形成含碳质残余物的橡胶,如含氯或含氮的橡胶。

1.4 本部分不适用于那些所含配合剂在裂解时形成含碳质残余物的各种硫化胶或混炼胶,如含有钴盐、铅盐和酚醛树脂的硫化胶或混炼胶。

1.5 本部分不适用于那些含碳酸盐或水合氧化铝等矿物填料的聚合物,这些矿物填料在 25 ℃~650 ℃的测试温度范围内会发生分解。若一定要使用时,应根据填料特性进行适当的校正。

1.6 本部分不适用于以下硫化胶和未硫化胶中总聚合物含量的测定:按 GB/T 3516—2006 不能完全去除非橡胶有机成分的硫化胶和未硫化胶。

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—2006 橡胶 溶剂抽出物的测定(ISO 1407:1992,MOD)

GB/T 14838—2009 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定(ISO/TR:9272:2005,IDT)

3 原理

3.1 按设定的升温程序,在氮气气氛下把已称重的试样从 70 ℃加热到 300 ℃,在 300 ℃恒温 10 min。

失重量近似地反映 300 °C 前可挥发性非橡胶组分含量。通常该值与溶剂抽出物含量不等。

3.2 在氮气气氛下将炉温升至 550 °C, 在 550 °C 恒温 15 min。在 300 °C 没有挥发的有机物和聚合物被挥发掉, 70 °C~550 °C 间的失重量表示总有机物含量。

注: 在确保所有非橡胶组分都被抽提完全后, 从总有机物含量中减去按 GB/T 3516—2006 测定的抽出物量得到总橡胶烃含量。

3.3 在氮气气氛下将炉温降到 300 °C, 将氮气切换为氧气或空气或两者的混合气。然后将炉温升到 650 °C, 恒温 15 min 或直至恒重。此时炭黑被烧尽, 样品在氧化性气氛下 650 °C 时的失重量表示样品中炭黑含量(若有石墨存在, 则升到 850 °C 以使石墨完全燃烧)。在气体切换过程中保持气体流速平稳以减小浮力效应。

3.4 650 °C (若有石墨存在则为 850 °C) 的残余物质量表示灰分质量。

4 试剂和材料

4.1 干燥的氮气, 氧气含量低于 10 mg/kg(ppm)。

4.2 干燥的空气或氧气。

5 仪器与设备

5.1 热重分析仪, 按本部分工作的热重分析仪应按第 6 章中规定的程序进行检验。请按制造商的说明校正和操作热重分析仪。热重分析仪应包括下列基本配置:

5.1.1 热重天平;

5.1.2 电加热控温炉;

5.1.3 程序升温控制器, 加热炉用;

5.1.4 开关装置: 让氮气、空气或氧气按预先设定的稳定流速流过加热炉;

5.1.5 X/Y 记录仪, 用于记录温度/质量图。同时, 使用 Y/T 记录仪, 温度/时间和质量/时间图能同时被记录下来;

5.1.6 微商热重法辅助元件(有用, 但本部分不是强制性要求)。

5.2 分析天平: 精确至 0.1 mg。

6 热重分析仪的检验

6.1 净化时间(t_p)的测量

6.1.1 按照仪器说明书规定, 将一定量的炭黑或含炭黑胶样放入热重天平的样品盘中, 在氮气气氛下以仪器所能达到的最大升温速率加热到 650 °C。

6.1.2 切换成空气或氧气, 在 650 °C 恒温直至试样燃烧完全。

6.1.3 当质量不再有变化后, 关掉加热炉, 让炉体在空气或氧气气氛下冷却至室温。此时炉体应被空气或氧气彻底净化。下列操作是为了确定完全恢复氮气惰性气氛需要的时间 t_p 。

6.1.4 当炉温降温至 25 °C ± 5 °C 时, 再把一定量新鲜的炭黑试样放入预先设定条件的热重分析天平样品盘中, 使加热炉返回工作位置。

6.1.5 通入氮气同时记下时间(t_1), 并使炉温以尽快速度升温至 650 °C, 然后保持恒温。

6.1.6 观察热重分析仪的质量变化曲线, 当质量恒重时记下相应的时间(t_2)。

注: 检查样品盘, 样品盘中应有剩余炭黑。因为加热期间所有的炭黑均被烧掉, 天平也能指示恒重。

6.1.7 从系统中除掉全部氧气所需要的净化时间(t_p)可由式(1)得出:

$$t_p = t_2 - t_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

6.2 炭黑和碳酸钙的鉴别

6.2.1 在氮气气氛下,碳酸钙加热到 800 ℃时会分解成氧化钙,而炭黑在这个温度时仍然是热稳定的。但在空气或氧气气氛下,炭黑在 800 ℃氧化成二氧化碳。

6.2.2 假设所用氮气纯度大于 99.999%,净化时间比 6.1 中规定的长,且系统不漏气,炉子的设计和气体的流速可以确保所有 CO₂ 能从样品仓赶尽,则该仪器可以鉴别并测量出炭黑和碳酸钙。按下列步骤检查热重分析仪的操作效果。

6.2.3 将等量碳酸钙和炭黑研磨均匀(二者质量比值应在 0.99~1.01)。

6.2.4 用氮气以超出净化时间($t_p + 10$)min 的时间净化仪器。

6.2.5 打开热重分析仪,将炉温设为 25 ℃±5 ℃。

6.2.6 将碳酸钙和炭黑的混合物(见 6.2.3)放入热重分析仪的样品盘中。

6.2.7 根据仪器说明书选择合适的氮气流速,用氮气以不短于净化时间(t_p)的时间净化仪器(见 6.1)。

6.2.8 以 10 ℃/min 的速率将炉温升至 800 ℃。

6.2.9 在 800 ℃恒温直至基线平直,然后将炉温降至 300 ℃。

6.2.10 关闭氮气阀,完全或部分通入空气或氧气。为了校正天平盘和试样在不同密度气体中的浮力变化,调节流过仪器的气体总流量,以使试样表观质量不发生变化。

6.2.11 以尽快的速度将炉温升至 800 ℃,使炉温在 800 ℃恒定 15 min 或直至恒重为止。

6.2.12 关闭加热炉,把气流切换为纯氮气。关闭记录仪,将样品盘中的灰分倒掉。设备就绪,可以进行试验。

6.2.13 用式(2)确定比值 K :

$$K = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

Δm_1 ——试样在氮气气氛下的质量损失(或相应的失重高度);

Δm_2 ——试样在空气或氧气气氛下的质量损失(或相应的失重高度)。

6.2.14 比值 K 应为 0.44 ± 0.022 [$0.44 = M_r(\text{CO}_2)/M_r(\text{CaCO}_3)$]。符合这个条件,则认为该仪器的功能达到要求。

7 分析步骤

7.1 预操作

7.1.1 打开热重分析仪,加热炉设为 70 ℃,平稳基线。

7.1.2 称取一定量的剪碎胶样(精确称至 0.1 mg),放入热重天平的样品盘中。试样量应按照仪器说明书规定,通常为 4 mg~10 mg。

注:有些型号的仪器,可以在放入样品后将记录仪设为 100%。这种情况下 8.1 中 m_0 的值为 100 而不必精确地预称量。

7.1.3 测试前,用氮气以恒定流速净化系统,其时间应不短于净化时间(t_p)。

注:在氮气气氛下加热时,仪器内存在的痕量空气或氧气将导致错误的结果,并且在 650 ℃加热炭黑胶样期间不可能获得一个恒定的质量。为了缩短净化时间,建议即使在仪器不使用时仍然让氮气通过。

7.2 测量步骤

7.2.1 以 10 ℃/min 的速率将炉温升至 300 ℃。

7.2.2 在 300 °C 恒温 10 min。

7.2.3 以 20 °C/min 的速率将炉温升至 550 °C。

7.2.4 在 550 °C 恒温 15 min。

7.2.5 以最快的升温速率将炉温升至 650 °C, 在 650 °C 恒温 15 min 或至基线平直。

7.2.6 将炉温降至 300 °C。关闭氮气阀, 全部或部分通入空气或氧气。为了校正天平盘和试样在不同密度气体中的浮力变化, 调节流过仪器的气体总流量, 以使试样表观质量不发生变化。

7.2.7 以 20 °C/min 或以最快的升温速率将炉温升至 650 °C (若有石墨存在则升温至 850 °C)。将炉温在此温度下恒定 15 min 或直至基线平直。

7.2.8 关闭加热炉, 把气流切换为纯氮气。关闭记录仪, 检查样品盘中灰分的颜色。

8 分析结果的表示

8.1 对质量读数以毫克表示的仪器

8.1.1 300 °C 前挥发性组分的含量(%)由式(3)给出:

$$300\text{ °C 前挥发性组分} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_0 ——试样的质量(见 7.1.2), 单位为毫克(mg);

m_1 ——试样在 300 °C 恒温结束时的质量(见 7.2.2), 单位为毫克(mg)。

8.1.2 总有机物组分的含量(%)由式(4)给出:

$$\text{有机物总量} = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_0 ——试样的质量(见 7.1.2), 单位为毫克(mg);

m_2 ——试样在 550 °C 恒温结束时的质量(见 7.2.4), 单位为毫克(mg)。

8.1.3 炭黑或石墨的含量(%)由式(5)给出:

$$\text{炭黑或石墨} = \frac{m_2 - m_3}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_0 ——试样的质量(见 7.1.2), 单位为毫克(mg);

m_2 ——试样在 550 °C 恒温结束时的质量(见 7.2.4), 单位为毫克(mg);

m_3 ——试样在空气或氧气, 或在氮气与氧气的混合气体, 或氮气与空气的混合气体条件下, 对炭黑在 650 °C (石墨在 850 °C) 恒温结束时的质量(见 7.2.7), 单位为毫克(mg)。

8.1.4 灰分的含量(%)由式(6)给出:

$$\text{灰分} = \frac{m_3}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_0 ——试样的质量(见 7.1.2), 单位为毫克(mg);

m_3 ——试样在空气或氧气, 或在氮气与氧气的混合气体, 或氮气与空气的混合气体条件下, 对炭黑在 650 °C (石墨在 850 °C) 恒温结束时的质量(见 7.2.7), 单位为毫克(mg)。

8.2 对样品质量可被归一为 100% 的仪器

8.2.1 300 °C 前挥发性组分的含量为试样在 300 °C 恒温结束时质量变化的百分比。

- 8.2.2 总有机物组分的含量为试样在 550 ℃ 恒温结束时质量变化的百分比。
- 8.2.3 炭黑或石墨的含量为试样在空气或氧气、或在氮气与氧气的混合气体,或氮气与空气的混合气体条件下,从 300 ℃ 到 650 ℃ (含炭黑)或 850 ℃ (含石墨)恒温结束时质量变化的百分比。
- 8.2.4 灰分的含量为试样在空气或氧气、或在氮气与氧气的混合气体,或氮气与空气的混合气体条件下,在 650 ℃ (石墨在 850 ℃)恒温结束时残余物的质量百分比,可在质量/温度(或质量/时间)曲线上直接读出。

8.3 聚合物总量

聚合物总量的百分比由式(7)给出:

$$\text{聚合物总量}(\%) = \text{有机物总量}(\%) - \text{溶剂抽出物量}(\%) \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

有机物总量(%) —— 按 8.1.2 计算;

溶剂抽出物量(%) —— 按 GB/T 3516—2006 所测定的溶剂抽出物计算。

9 精密度

- 9.1 本方法精密度结果是根据 GB/T 14838—2009 计算的,结果列于表 1 和表 2。在没有文件确定精密度测定结果实际适用于所试验的产品或材料的情况下,由实验室间试验方案测定的精密度不适用于对任一组材料或产品的验收或拒收。
- 9.2 表 1 中的数据给出了本方法精密度的估计值。有 4 个实验室参与试验,实验室对两种含有不同填充油和炭黑的 NBR 试样进行了重复分析,数据取平均值。
- 9.3 表 2 中的数据给出了本方法精密度的估计值。有 4 个实验室参与实验,实验室对两个样品进行了测试。一个样品含等量的 BR、NR、BR 和填充油、炭黑,另一个样品是 EPDM 和炭黑。每个样品在一周内三个不同工作日分别进行测试。数据为单次测量结果。
- 9.4 重复性:表 1 和表 2 中 r 表示测试方法的重复性。若实验室内正常测试程序下两次独立试验结果相差大于此值应视为可疑值,需考虑采取某些适当的措施进行判断和确定。
- 9.5 再现性:表 1 和表 2 中 R 表示测试方法的再现性。若实验室间正常测试程序下两次独立试验结果相差大于此值应视为可疑值,需考虑采取某些适当的措施进行判断和确定。

表 1 NBR 样品的精密度数据

测试项目	r	R
300 ℃ 挥发分含量	0.94	2.89
总有机物含量	1.18	2.92
炭黑含量	0.61	1.90
灰分含量	1.00	2.70
注: r —— 重复性,测量值的单位; R ——再现性,测量值的单位。		

表 2 材料 A 和材料 B 的 1 型精密度数据(材料 A:BR/NR/SBR,材料 B:EPDM)

测试项目	s_r	s_R	r	R
300 ℃挥发分含量				
材料 A	0.20	0.22	0.58	0.63
材料 B	0.19	0.22	0.54	0.63
总有机物含量				
材料 A	0.10	0.10	0.28	0.28
材料 B	0.14	0.14	0.41	0.41
炭黑含量				
材料 A	0.20	0.27	0.55	0.78
材料 B	0.30	0.33	0.85	0.93
灰分含量				
材料 A	0.25	0.29	0.71	0.81
材料 B	0.21	0.29	0.59	0.67
注: s_r ——实验室内标准偏差; s_R ——实验室间标准偏差; r ——重复性,测量单位; R ——再现性,测量单位。				

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 引用标准名称及编号;
- b) 样品的详细说明;
- c) 所用仪器的型号;
- d) 最终达到的测试温度;
- e) 测试结果;
- f) 测试期间出现的异常现象;
- g) 任何不包括在本部分或本部分的引用文件中而有可能影响测试结果的操作;
- h) 测试日期。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶
和未硫化胶的成分 第1部分:丁二烯
橡胶、乙烯-丙烯二元和三元共聚物、
异丁烯-异戊二烯橡胶、异戊二烯橡胶、
苯乙烯-丁二烯橡胶

GB/T 14837.1—2014

*

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.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

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 0.75 字数 12 千字
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50629 定价 16.00 元

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)68510107



GB/T 14837.1—2014