



中华人民共和国国家标准

GB/T 14837.3—2018/ISO 9924-3:2009

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3部分:抽提后的 烃橡胶、卤化橡胶、聚硅氧烷类橡胶

Rubber and rubber products—Determination of the composition of
vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry—
Part 3: Hydrocarbon rubbers, halogenated rubbers
and polysiloxane rubbers after extraction

(ISO 9924-3:2009, IDT)

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

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 3 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 3 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 9924-3:2009《橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶和未硫化橡胶成分 第 3 部分:抽提后的烃橡胶、卤化橡胶、聚硅氧烷类橡胶》。

与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下:

- GB/T 2941—2006 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序(ISO 23529:2004, IDT)
- GB/T 3516—2006 橡胶 溶剂抽出物的测定(ISO 1407:1992, MOD)

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技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本部分主要起草单位:贵州轮胎股份有限公司、西北橡胶塑料研究设计院有限公司、三角轮胎股份有限公司、沈阳橡胶研究设计院有限公司、风神轮胎股份有限公司、安徽佳通乘用车子午线轮胎有限公司、双钱轮胎有限公司、怡维怡橡胶研究院有限公司、北京市理化分析测试中心、广州合成材料研究院有限公司、西双版纳州质量技术监督综合检测中心、北京橡胶工业研究设计院、中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院。

本部分主要起草人:吕强、周吉、武晶、韩文霞、倪淑杰、许秋焕、孙艳玲、马英、任绍文、刘晴晴、隋圆、李冰玉、董文武、黄中瑛、刘爱芹、张艳玲、邹涛、郭姝、覃红阳、王瑞萍、谭辉、曾涛、丁晓英、赵霞。

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3部分:抽提后的 烃橡胶、卤化橡胶、聚硅氧烷类橡胶

警示——使用本部分的试验人员应熟悉正规的实验室操作规程。本部分无意涉及因使用本部分可能出现的所有安全问题。使用者有责任制定相应的安全与健康制度并确保符合国家法规的规定。

注意——使用本部分规定的程序有可能涉及一些物质的使用或产生,可能产生一些废物。这有可能导致本地环境危害,应在使用后参照相应的文件进行安全处理和处置。

1 范围

GB/T 14837 的本部分规定了使用热重分析仪测定橡胶中的总聚合物、炭黑和矿物填料含量的方法。本方法建立于被测材料的热重“指纹”曲线上。但测试结果和橡胶配方的理论值并不完全一致。

本部分适用于初步抽提后的生橡胶、混炼胶和硫化胶。

本部分适用于单一或者并用的烃基橡胶(如 NR、BR、SBR、IIR、EPDM、ACM、AEM)。对于它们的并用胶,得到的聚合物量为总的橡胶烃含量,通常无法得到每一种单一橡胶的含量。

本部分适用于含卤素的橡胶(如 CR、CSM、FKM、CM、CO、ECO 等)或者含氮的橡胶(如 NBR、HNBR、NBR/PVC 等)以及它们的并用胶。但是,这些橡胶通常会形成碳质残余物而干扰分析。可采用适当的程序来减少这些干扰。

本部分适用于聚硅氧烷类橡胶(如 VMQ 等)以及其他未列出的橡胶。

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。

ISO 1407 橡胶 溶剂抽出物的测定(Rubber—Determination of solvent extract)

ISO 23529 橡胶 物理测试方法制备和调节样品的一般程序(Rubber—General procedures for preparing and conditioning test pieces for physical test methods)

3 原理

在已知气氛中,按照预定程序对称重后的样品进行加热。先将样品在惰性气氛(氮气)中裂解然后在氧化性气氛中燃烧。一般来说,引起质量变化的反应有分解、氧化或反应挥发等。质量损失与温度的函数可以作为材料的特征谱图用于定量分析。

4 试剂

4.1 干燥的氮气

最小纯度为 99.995%(质量分数),氧气含量低于 10 mg/kg(ppm),烃含量低于 1.5 mg/kg(ppm)。

4.2 干燥无油的空气

空气、氮气加上氧气的纯度不小于 99.5%(质量分数)。在某些情况下,也可使用纯氧气。

5 仪器

5.1 热重分析仪

5.1.1 目前有多款型号热重分析仪都适合用于本部分。热重分析仪应包括 5.1.2~5.1.8 的基本配置。

5.1.2 热重天平:带有由非氧化材料制成的样品盘,其量程不低于 50 mg,精度为 1 μ g,以及配有能维持从室温到 1 000 $^{\circ}$ C 的加热炉。

5.1.3 合适的密封装置:允许样品保留在规定的氣氛中。

5.1.4 样品盘或坩埚:大小合适,应尽量小以减少样品晃动影响。

5.1.5 控温系统:能够控制温度在 10 $^{\circ}$ C/min 到 50 $^{\circ}$ C/min 之间程序升温。

5.1.6 气体切换装置:在控制的流速下能够连续导入惰性气体和氧气。

5.1.7 气体流速测量设备:控制气体流速范围在 10 mL/min 到 250 mL/min。

5.1.8 数据采集和处理系统。

6 试样制备

6.1 试样调节

试样应在 ISO 23529 规定的湿度和标准实验室温度下调节。这些条件是首选的,但不是强制的。

6.2 试样抽提

应按照 ISO 1407 规定使用适当的溶剂对试样中的增塑剂和填料进行预抽提。为了方便,把抽提物质量分数表示为 w_1 。

6.3 测试部分

试样按 6.2 抽提后,制备质量为 (8 ± 3) mg 的小颗粒样品。

注:样品的制备可能影响橡胶动力学性能。

7 分析步骤

7.1 概述

根据聚合物分解模式不同,本部分规定了两种试验程序:

a) 程序 A 适用于烃基橡胶。

b) 程序 B 适用于硅氧烷类和氟碳烃类橡胶。

如果使用程序 A 在 600 $^{\circ}$ C 时还没有得到稳定的热重曲线,应使用程序 B。

各族类橡胶简单的推荐程序参见附录 A 中的表 A.1。

7.2 程序说明

详细操作步骤见表 1 的程序 A 和程序 B。

表 1 操作步骤

操作步骤	单位	程序 A	程序 B
初始温度	℃	35±10	35±10
氮气下升温速率	℃/min	20	20
氮气下终止温度	℃	600	800
氮气下终止温度保持时间	min	0	5
氮气下冷却温度	℃	600~400	800~400
气体转换的温度	℃	400	400
转换为空气下的停留时间	min	2	2
空气下加热速率	℃/min	20	20
设备在空气下设定的最终温度*	℃	800~850	800~850
在空气下最终温度保留时间	min	10~20	10~20
* 如果在空气下終了温度时热重曲线下的质量还没有恒定,应在終了温度下保持一段时间直到达到质量平衡。			

7.3 测试步骤

7.3.1 连接仪器,调整(5.1.6)气流流速在 20 mL/min~250 mL/min。根据选择的程序设置参数。推荐的流速为 100 mL/min。

7.3.2 测试前,保证样品盘(5.1.4)或坩埚清洁。

7.3.3 关闭热重分析仪的加热炉,用预设定的流速充进氮气清理。平衡后,调整零点以补偿样品盘或坩埚的质量。

7.3.4 把按 6.3 制备好的样品放入样品盘或坩埚中,按照 7.3.3 规定的条件称重,记录质量为 m_0 。

7.3.5 按表 1 规定的程序进行操作。

7.3.6 测试结束后,把加热炉冷却至室温,打开,清理样品盘或坩埚。

8 分析结果的表示

8.1 记录

记录两种情形下的曲线图,以进行必要的计算:

- 质量损失百分比(w)与温度或时间曲线图;
- 微分图 dw/dT 。

这些图将用来获得各种组分的含量。

8.2 从曲线上计算质量变化

图 B.1 给出了热重分析的一个例子:

当要定义以下质量变化中拐点时需要用到微分曲线。

根据最近的导数为零的点在微分曲线上确定 A'_0 、 A'_1 、 A'_2 和 A'_3 最低值。在质量变化曲线上标出这些点。报告 A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 对应的坐标点,并且读出相应的质量 m_0 、 m_1 、 m_2 、 m_3 。

说明:

m_0 ——试片初始的质量;

m_1 ——裂解后试样质量；

m_2 ——裂解和炭黑燃烧后试样的质量；

m_3 ——残余物的质量。

由于裂解产生的质量损失百分数 w_2 为：

$$w_2 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

由于炭黑燃烧产生的质量损失百分数 w_5 为：

$$w_5 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

由于部分或总无机填料分解产生的质量损失百分数 w_7 为：

$$w_7 = \frac{m_2 - m_3}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

残余物的质量百分数 w_8 为：

$$w_8 = \frac{m_3}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

总的质量百分数： $w_2 + w_5 + w_7 + w_8$ 应为 100% (不包括分析误差)。

注：这些计算可由计算机进行。

8.3 说明

8.3.1 概述

样品的热重分析图中可给出可裂解、不可裂解的物质质量损失和残余物。

8.3.2 烃基橡胶

a) 氮气气氛中：

最开始的质量损失 w_2 ，是由一种或多种聚合物裂解而导致的质量损失。在氮气气氛下，加热到最后，聚合物裂解是自发结束的。

b) 在氧气气氛中：

- 1) 质量损失 w_5 ，是由于炭黑燃烧产生的(如果配方中有的话)。
- 2) 质量损失 w_7 ，是由于部分或全部矿物质填料(如： CaCO_3)分解产生的，参见图 B.3。
- 3) w_8 是在 800 °C 下的残余物产生的。
- 4) w_6 是无机物填料含量，等于 $w_7 + w_8$ 。

8.3.3 含氮的烃基橡胶(参见图 B.4)

对于含氮的烃基橡胶，在氮气气流下的热重图与 8.3.2 的相似。但是，伴随着裂解产生，可能产生碳质残余物。这些残余物通常在比炭黑低的温度下氧化。如果微分曲线允许，相应的质量分数损失 w_3 ，应加到裂解产物 w_2 中。

8.3.4 含卤素的烃基橡胶(参见图 B.5)

对于含卤素的烃基橡胶，聚合物的裂解分若干步骤，特别是：

- a) 产生挥发性卤代烃链段；
- b) 碳质残余物的形成。

挥发性卤代烃的质量损失百分数 w_4 ，在进行聚合物的含量计算时，聚合物含量应等于 $w_2 + w_4$ 。

因为碳质残余物很难从炭黑中分辨出来，所以总炭黑含量应为 $w_3 + w_5$ 。

8.3.5 含氮、氧烃基橡胶

表示方式同烃基橡胶(见 8.3.2)。

8.3.6 聚硫橡胶

表示方式同烃基橡胶(见 8.3.2)。

8.3.7 硅橡胶

表示方式同烃基橡胶(见 8.3.2)。

8.4 分析结果的表示

8.4.1 从 TGA 曲线上得到的结果

需要时,注明以下的值:

- a) w_2 :可裂解聚合物含量;
- b) w_3 :任何碳残余物燃烧损失质量;
- c) w_4 :任何卤素挥发分链段损失质量;
- d) w_5 :由于炭黑燃烧的损失质量;
- e) w_6 :矿物填料和金属盐类质量含量;
- f) w_7 :矿物填料分解损失质量;
- g) w_8 :空气气氛下,在 800 °C 或 850 °C 下矿物残留。

8.4.2 用抽提校正的材料质量百分数计算

在计算百分含量时,需考虑到抽提物的含量。用抽提来校正的质量分数 w'_n ,应使用下列公式:

$$w'_n = \frac{w_n(100 - w_1)}{100} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

n ——2~8(各个参数的定义见 8.4.1);

w_1 ——可抽提物含量,质量百分数表示,由溶剂抽出确定。

9 试验报告

试验报告应至少包括下列内容:

- a) 试样情况:
 - 1) 试样详细的描述及来源;
 - 2) 试样的制备条件;
 - 3) 抽提溶剂及使用的方法;
- b) 测试方法:
 - 1) 参考的测试标准,例:本标准编号;
 - 2) 使用的方法(A或B);
- c) 试验情况:
 - 1) 实验室温度;
 - 2) 试验前调节的时间和温度;

- 3) 如果是非标准实验室温度下的测试温度;
- 4) 仪器型号;
- 5) 可能出现的非本部分规定的试验步骤详细情况;
- d) 测试结果:
 - 1) 试样数量;
 - 2) 单个试验测试结果;
 - 3) 测试日期。

10 精密度

参见附录 C。

附 录 A
(资料性附录)
推荐的试验程序

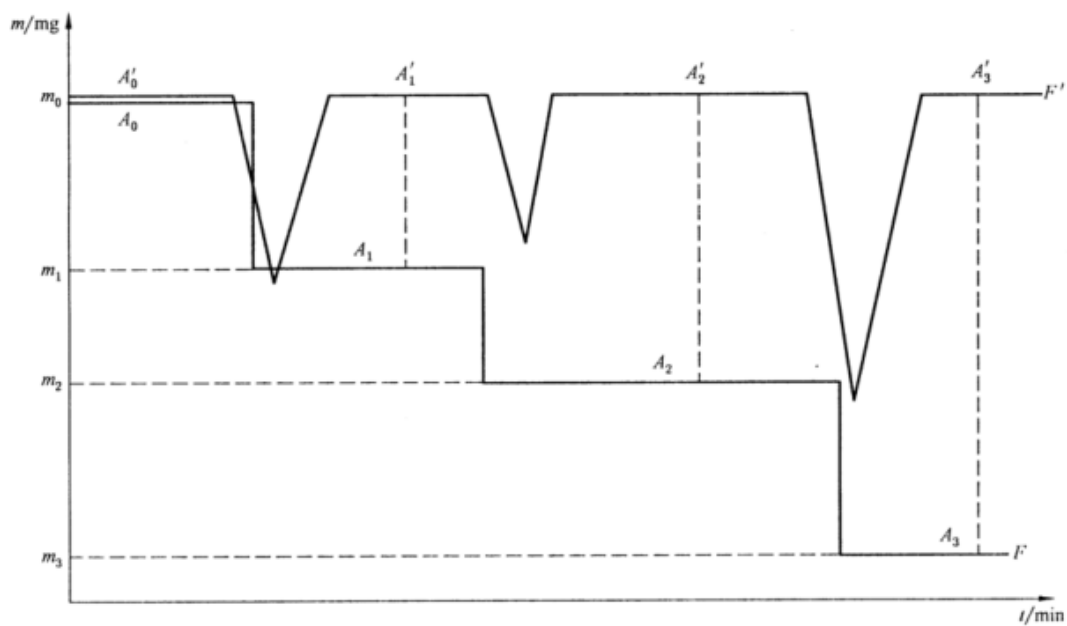
本部分中推荐的试验程序如表 A.1。

表 A.1 根据橡胶种类推荐的程序(简单列表)

橡 胶 种 类	程 序
碳氢主链橡胶	
天然胶(NR)或合成异戊二烯橡胶	A
丁二烯橡胶(BR)	A
苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)	A
异丁烯-异戊二烯橡胶(通称丁基橡胶)(IIR)	A
乙烯、丙烯与二烯烃的三聚物(EPDM)	A
丙烯酸乙酯(或其他丙烯酸酯)与少量能促进硫化的单体的共聚物(ACM)	A
丙烯酸乙酯(或其他丙烯酸酯)与乙烯的共聚物(AEM)	A
乙烯和乙酸乙烯酯类聚合物(EVM)	A
含氮类碳氢主链橡胶	
丙烯腈-丁二烯橡胶(通称丁腈橡胶)(NBR)	A
氢化丙烯腈-丁二烯橡胶(HNBR)	A
羧基-丙烯腈-丁二烯橡胶(XNBR)	A
含卤化氢主链橡胶	
氯丁二烯橡胶(CR)	A
氯磺化聚乙烯(CSM)	A
氯化聚乙烯(CM)	A
烷基氯磺化聚乙烯(ACSM*)	A
聚环氧氯丙烷(通称氯醚橡胶)(CO)	A
环氧乙烷和环氧氯丙烷的共聚物(通称氯醚橡胶)(ECO)	A
丁腈橡胶/聚氯乙烯混合物(丁腈橡胶/聚氯乙烯)(NBR/PVC)	A
溴化异丁烯-异戊二烯橡胶(通称溴化丁基橡胶)或氯化异丁烯-异戊二烯橡胶(通称氯化丁基橡胶)(BIIR 或 CIIR)	A
氟橡胶((FKM)	B
含有氮、氧碳氢主链材料的橡胶	
聚酯型聚氨酯或聚醚型聚氨酯(AU 或 EU)	A
含硫类碳氢主链橡胶	
聚合物链中含有碳、氧和硫的橡胶(通称聚硫橡胶)(T)	A
含聚硅烷碳氢主链橡胶	
聚合物链中含有甲基和乙烯基两种取代基团的硅橡胶(VMQ)	B
聚合物链中含有甲基和氟两种取代基团的硅橡胶(FMQ)	B
* ISO 1629 中没有的命名。	

附 录 B
(资料性附录)
温度记录曲线的示例

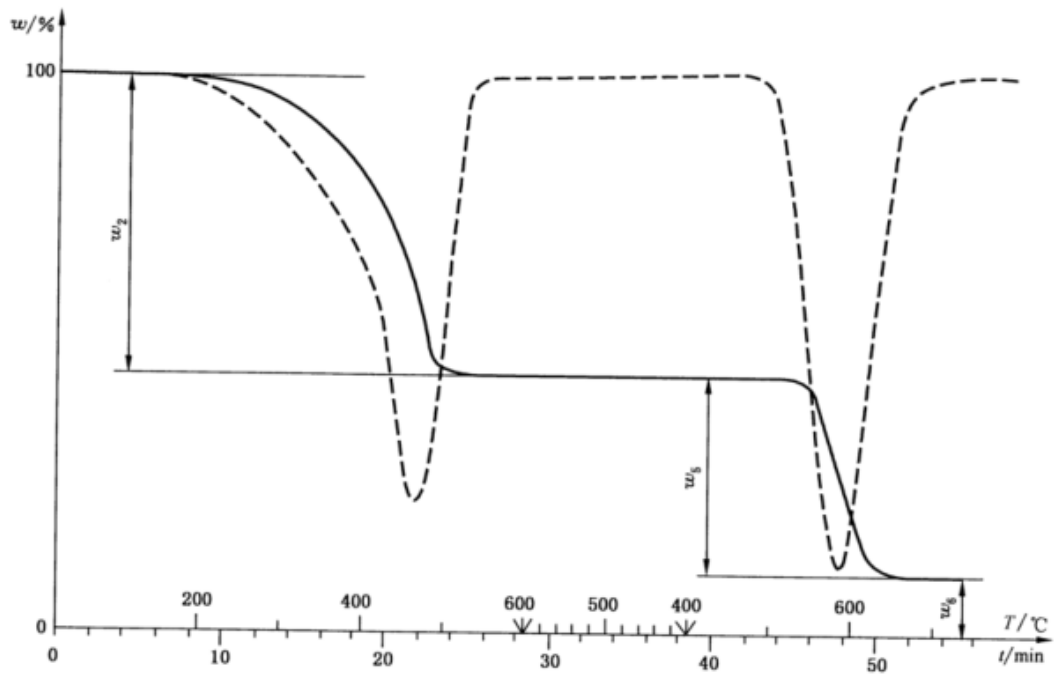
不同的温度记录曲线示例如图 B.1～图 B.5。



说明：

- A_0, A_1, A_2, A_3 ——绝对值最小；
 A'_0, A'_1, A'_2, A'_3 ——导数最小；
 F ——主曲线；
 F' ——辅助曲线；
 m ——质量；
 m_0 ——试样初始质量；
 m_1 ——裂解后的试样质量；
 m_2 ——裂解和炭黑燃烧后试样质量；
 m_3 ——残余物产生的质量；
 t ——时间。

图 B.1 温度曲线



说明：

t ——时间；

T ——温度；

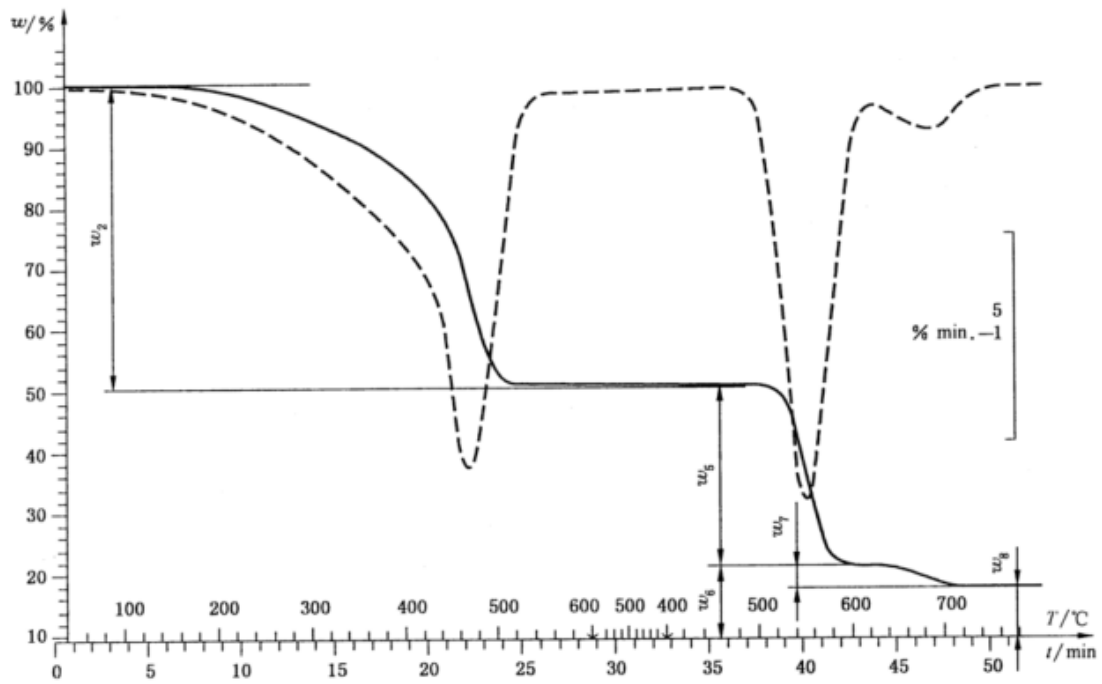
w ——质量分数(含量)；

w_2 ——可裂解聚合物含量损失；

w_5 ——由炭黑燃烧质量损失；

w_6 ——矿物质和金属盐含量。

图 B.2 烃基橡胶的示例



说明:

t ——时间;

T ——温度;

w ——质量分数(含量);

w_2 ——聚合物可裂解部分损失含量;

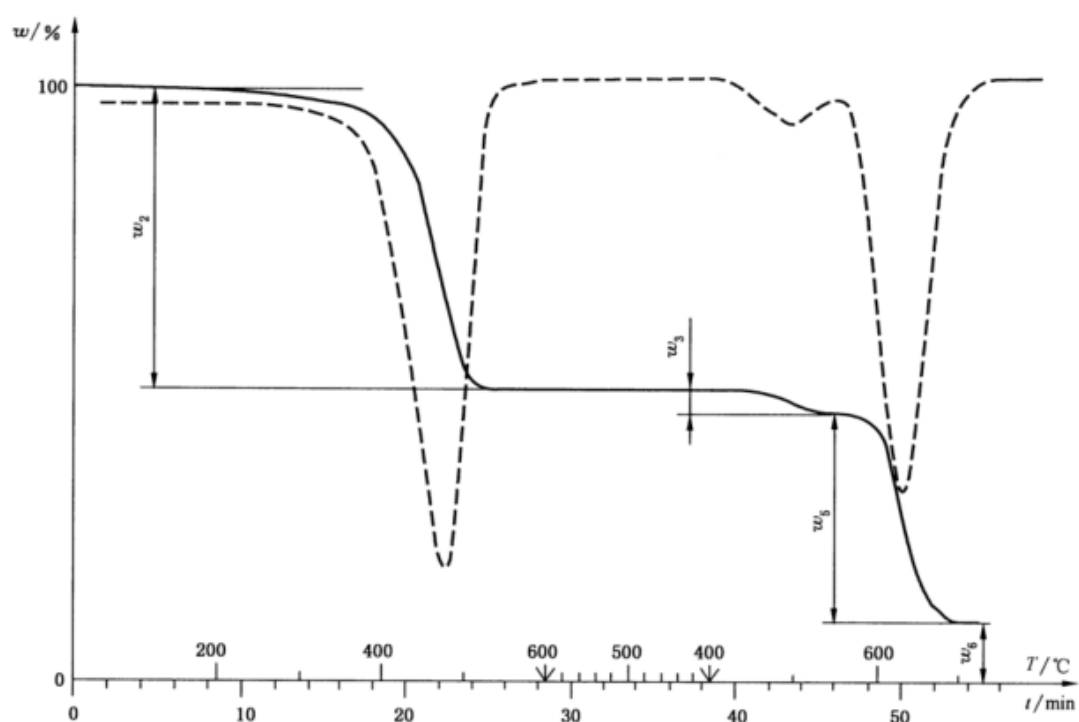
w_5 ——炭黑燃烧质量损失;

w_6 ——矿物填料和金属盐含量;

w_7 ——矿物填料分解损失量;

w_8 ——空气气氛下在 800 °C or 850 °C 矿物残余物。

图 B.3 含碳酸钙的烃基橡胶示例



说明：

t ——时间；

T ——温度；

w ——质量分数(含量)；

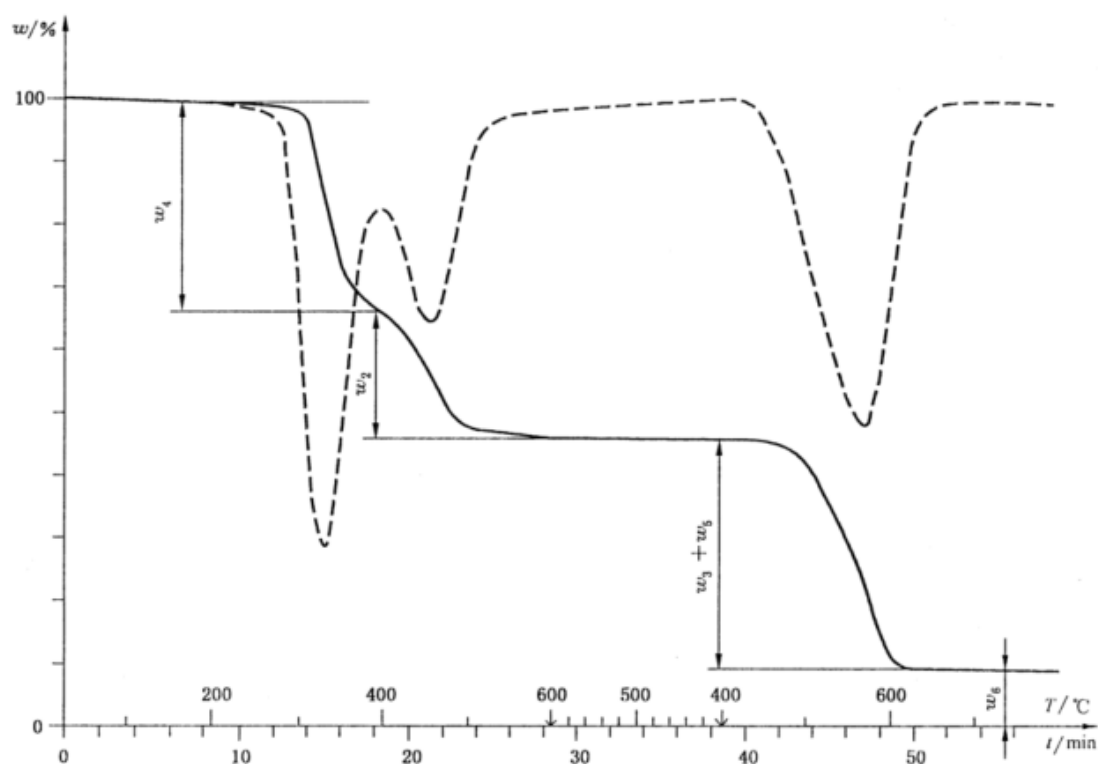
w_2 ——聚合物可裂解部分损失含量；

w_3 ——任何碳残余燃烧损失质量；

w_5 ——炭黑燃烧损失质量；

w_6 ——矿物质和金属盐含量。

图 B.4 含氮的羟基橡胶示例



说明:

t ——时间;

T ——温度;

w ——质量分数(含量);

w_2 ——聚合物可裂解部分损失含量;

w_3 ——任何碳残余燃烧损失质量;

w_4 ——含卤素挥发分损失质量;

w_5 ——炭黑燃烧损失质量;

w_6 ——矿物质和金属盐含量。

图 B.5 含卤素烃基橡胶的示例

附 录 C
(资料性附录)
精 密 度

C.1 概述

关于精密度的 ITP 试验是 2006 年根据 ISO/TR 9272:2005 进行的。精密度的术语、分析步骤和表示的详细情况见 ISO/TR 9272:2005。

表 C.1 给出了进行实验室间比对用的三种不同材料。在 CR 和 NBR 中主要分析了聚合物、炭黑和矿物质组成;VMQ 中主要分析了两种化合物:有机物含量和矿物残留物。总共有 17 个实验室参加了 ITP 试验,试验在一周内的 1 天~2 天内完成。测试结果是化合物中单个成分的测试结果。

离散值的取舍按照 ISO/TR 9272:2005 方案一进行。

表 C.1 给出了所有类型化合物的精密度结果。在没有精密度确定结果实际适用于所试验的产品或材料的文件证明的情况下,由实验室间试验方案确定的精密度不适用于任一组材料或产品的验收或拒收。

C.2~C.5 中引用了精密度结果使用的简要说明。包括绝对精密度(r 和 R)和相对精密度[(r) 和 (R)]的术语。

表 C.1 ITP 试验精密度

材料	组分/ %	平均值	实验室内			实验室间			去掉离散 值后的实 验室数量
			标准偏差 [*] S_r	重复性 [*] (r)	相对重 复性 (r)	标准偏差 [*] S_R	再现性 [*] R	相对再现性 (R)	
CR	总聚 合物	41.0	0.20	0.56	1.36	0.90	2.52	6.15	15
	炭黑	55.8	0.28	0.77	1.38	1.24	3.48	6.23	16
	矿物 盐	2.8	0.11	0.32	11.2	0.55	1.53	53.9	12
NBR	总聚 合物	59.1	0.23	0.64	1.09	0.33	0.93	1.57	14
	炭黑	37.7	0.22	0.63	1.66	0.34	0.94	2.5	15
	矿物 盐	3.1	0.063	0.176	5.61	0.28	0.77	24.7	11
VMQ	有机物 含量	45.7	0.17	0.46	1.01	0.40	1.11	2.42	12
	灰分 含量	54.2	0.7	0.47	0.97	0.41	1.16	2.13	12
[*] 测试单位。									

C.2 重复性

重复性(Repeatability):重复性或局部领域精密度,在表 C.1 中可以看到已建立的每一种橡胶的重

复性数值,两个单个的测试结果(正确使用本部分获得的)在以下情况下被认为可疑或来自于不同的区域: r (以测量单位表示)和 (r) (以百分数表示)大于列表中的值时,建议进行一些适当的调查。

C.3 再现性

再现性(Reproducibility):再现性或整体领域精密度,在表 C.1 中可以看到已建立的每一种橡胶的再现性数值,两个单个的测试结果(正确使用本部分获得的)在以下情况下被认为可疑或来自于不同的区域: R (以测量单位表示)和 (R) (以百分数表示)大于列表中的值时,建议进行一些适当的调查。

C.4 分析意见

对于总聚合物和炭黑,所有的 ITP 结果都是比较好的,它们的相对重复性, (r) ,范围为 1%~2%。

对于总聚合物和炭黑,所有的 ITP 结果也都是比较好的,它们的相对再现性, (R) ,范围为 2%~7%。

对于 CR 和 NBR 的残余物和金属盐含量,精密度比较差(值比较高), (r) 值从 6%~11%, (R) 值从 25%~55%。

对于 VMQ,矿物填料残余含量测量给出的 (r) 大约是 1%, (R) 值的范围为 2%~3%,这两个结果都不错。

C.5 偏差

偏差是测试结果的平均值和参考值或真值之间的差值。本试验的参考值不存在因此不能评估偏差。

参 考 文 献

- [1] ISO 1629 Rubber and latices—Nomenclature
 - [2] ISO/TR 9272:2005 Rubber and rubber products—Determination of precision for test method standards
-