国家标准

生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分:

热辊法和烘箱法

编制说明

中国石油兰州化工研究中心

2016.12

生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分:

热辊法和烘箱法

编制说明

**一、 任务来源**

 根据中国石油和化学工业联合会2015年第三批国家标准制定计划，由中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院（简称“石化院”）负责修订GB/T 24131-2009《生橡胶 挥发分含量的测定》，计划编号为20153504-T-606。由全国橡胶和橡胶制品标准化技术委员会负责归口，起止时间为2016年～2017年。

**二、 修订该标准的必要性**

现行ISO 248为两部分，ISO 248-1:2011《生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分：热辊法和烘箱法》和ISO 248-2:2012《生橡胶 挥发分含量测定 第2部分：带红外线干燥单元的自动分析仪加热失重法》。

GB/T 24131－2009《生橡胶挥发分含量的测定》是修改ISO 248: 2005制定，ISO 248: 2005修改为ISO 248-1:2011 。ISO 248-1:2011与ISO 248:2005相比，热辊法Ａ明确了试样的质量、增加了资料性附录A《橡胶适合试验方法的选择》和规范性附录B《橡胶的均匀化》。ISO 248-1:2011在方便用户使用的同时，也增加了测定结果的可比性。GB/T 24131－2009热辊法A法技术内容与ISO 248-1:2011不一致，不利于国际间技术交流。为满足用户要求，与国际标准接轨应及时对该标准进行修订。

**三、 采标依据**

ISO 248-1:2011《生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分：热辊法和烘箱法》。

**四、方法研究**

**1 ISO 248-1:2011方法概要**

（1）热辊法A：将250g试验样品在实验室开炼机上进行均匀化，从均匀化后的试验样品中称取试样(推荐100g)在加热的开炼机上烘干至恒定质量。反复通过开炼机4 min，再通过2min，直至连续两次称量值之差小于0.1 g。

（2）热辊法B：将250g试样在加热的实验室开炼机上烘干至恒定质量。至少通过开炼机2次，直至连续两次称量值之差小于0.1 g。

（3）烘箱法A：将试验样品（天然橡胶600g，合成橡胶250g）在实验室开炼机上进行均匀化，从均匀化后试验样品中称取约10g试样在烘箱中烘干至恒定质量。如果橡胶为粉末状或在均匀化前后难以称量，则试验样品无需均匀化，只进行干燥。

（4）烘箱法B：将250g试验样品在实验室开炼机上常温辊压，从辊压后的试验样品中称取50g试样，常温压成薄片并在烘箱中干燥1h。如果橡胶是粉末状或难以过辊，试样不需均匀化，只进行干燥。该方法只适用于合成橡胶，因为天然橡胶需要均匀化。

**2 ISO 248-1:2011各方法之间的主要差异**

**表1 ISO 248-1:2011各方法之间的主要差异**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 热辊法A | 热辊法B | 烘箱法A | 烘箱法B |
| 适用胶种 | 合成胶 | 合成胶 | 天然胶和合成胶 | 合成胶 |
| 样品量（g） | 250 | 250  | 600(天然胶)250(合成胶)10(合成胶粉末状) | 250(可压成薄片)10（不可压成薄片或粉末状) |
| 制样 | 均匀化 | - | 均匀化 | - |
| 试验概要 | 1、最好取均匀化后试样100 g。2、计时法（先4min，再加热2min，直至质量恒定）。 | 过辊（至少通过辊筒两次），直至质量恒定。 | 1、试样a、取均匀化试样10g，压成厚度小于2mm的薄片。b、均匀化后，如果10g试样不能压成小于2mm薄片，取10g剪成边长约2 mm～5mm的方块。c、粉末状不均匀化，随机取10g。2、加热1h，再加热30min，直至质量恒定。 | 1. 试样

a、在辊间距为0.30 mm0.05 mm的辊筒上压成薄片。取50g（2份）。b、样品是粉末状或橡胶粘辊不能制成薄片或过辊后成碎片。从实验室样品中取10g（2份），必要时剪2 mm～5mm的方块。1. 加热1h，无需恒定质量。
 |
| 计算公式 | *m*1—均匀化前试验样品的质量，单位为克（g）；*m*2 —均匀化后试验样品的质量，单位为克（g）；*m*3 —过辊前试样的质量，单位为克（g）；*m*4 —过辊后试样的质量，单位为克（g）。 | *m*5—过辊前试样的质量，单位为克（g）；*m*6—过辊后试样的质量，单位为克（g）。 | *m*7—均匀化前试验样品的质量，单位为克（g）；*m*8—均匀化后试验样品的质量，单位为克（g）；*m*9—干燥前试样的质量，单位为克（g）；*m*10—干燥后试样的质量，单位为克（g）。 | *m*9—干燥前试样的质量，单位为克（g）；*m*10—干燥后试样的质量，单位为克（g）。 |

**3 GB/T 24131－2009与ISO 248-1:2011主要区别**

GB/T 24131－2009与ISO 248-1:2011主要差异是热辊法A，见表2。

**表2 GB/T 24131**－**2009与ISO 248-1:2011热辊法Ａ主要区别**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | GB/T 24131-2009热辊法A | ISO 248-1:2011热辊法A  |
| 均匀化 | - | 250g样品，70℃均匀化 |
| 试样量（g） | 250g试样试验 | 从均匀化样品中取部分试样试验，推荐100g试样 |
| 辊距（mm） | 0.3 | 0.25 |
| 计算公式 | *m*5—过辊前试样的质量，单位为克（g）；*m*6—过辊后试样的质量，单位为克（g）。 | *m*1—均匀化前试验样品的质量，单位为克（g）；*m*2 —均匀化后试验样品的质量，单位为克（g）；*m*3 —过辊前试样的质量，单位为克（g）；*m*4 —过辊后试样的质量，单位为克（g）。 |
| 允许差 | 有 | 无 |
| 增加附录A | 无 | 选择适合的试验方法 |
| 增加附录B | 无 | 橡胶的均匀化步骤 |

**五、试验工作**

本文件中挥发分试验结果均用质量百分数（%）表示。

**1 条件试验**

**1.1 热辊法的条件试验**

在两台开炼机上开展了辊速对测定结果的影响试验，其中一台开炼机-1符合GB/T 6038－2006规定，前辊筒转速24r/min，后辊筒转速辊筒速比1.00:1.40；另一台开炼机-2前辊筒转速17.8r/min，辊筒速比1.00:1.35。按GB/T 24131－2009热辊法A对两个不同挥发分含量的BR9000进行试验，试验结果见表3。

表3 不同开炼机按GB/T 24131－2009热辊法A试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 试验次数 | BR9000-1 | BR9000-2 |
| 热辊法A | 热辊法A |
| 开炼机-1  | 1 | 0.07 | 0.37 |
| 2 | 0.06 | 0.39 |
| 3 | 0.07 | 0.37 |
| 4 | 0.06 | 0.37 |
| 5 | 0.07 | 0.38 |
| 平均值 | 0.07 | 0.38 |
| 标准偏差 | 0.01 | 0.01 |
| 　 |
| 开炼机-2 | 序号 | 热辊法A | 热辊法A |
| 1 | 0.06 | 0.20 |
| 2 | 0.05 | 0.22 |
| 3 | 0.07 | 0.21 |
| 4 | 0.05 | 0.22 |
| 平均值 | 0.0**6** | 0.21 |
| 标准偏差 | 0.01 | 0.01 |
| 说明：试验结果用质量百分数（%）表示，以下各表格相同。 |

表3看出，对于挥发分含量低的BR9000-1样品，两台开炼机测量在标准规定。对于挥发分含量较高的BR9000-2样品，开炼机-2测定的挥发分含量明显偏低。

研究发现按GB/T 24131－2009热辊法A测定橡胶的挥发分，在标准规定4min内，根据试验人员的操作习惯，辊速慢的开炼机-1，大概过辊8次，辊速快的开炼机-2大概过辊16次。由于辊速慢的开炼机试样通过辊筒次数少，导致测定结果偏低，因此，选择使用开炼法测定橡胶挥发分，必须要使用符合标准规定的开炼机，否则影响试验结果。

**1.2 加热时间对测定结果的影响**

按B法测定将试样置于烘箱中两面尽可能的与热空气接触，分别烘干1h、1.5h、2h，试验结果见表4。

**表4 烘箱法Ｂ不同加热时间的测定结果**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品/项目 | 烘干1h | 烘干1.5h | 烘干2h |
| SBR1712 | 0.21 | 0.23 | 0.26 |
| 0.23 | 0.26 | 0.30 |
| 平均值 | 0.22 | 0.25 | 0.28 |
| 极差 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| SBR1502 | 0.24 | 0.26 | 0.26 |
| 0.25 | 0.25 | 0.26 |
| 平均值 | 0.25 | 0.26 | 0.26 |
| 极差 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| BR9000 | 0.20  | 0.23 | 0.23 |
| 0.22 | 0.22 | 0.22 |
| 0.19 | 0.23 | 0.25 |
| 平均值 | 0.20 | 0.23  | 0.23 |
| 极差 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |

从表5看出，SBR 1712为充油橡胶，烘干时无法恒定质量，随着烘干时间的增加挥发分逐渐加大；SBR 1502和BR 9000烘干1h后挥发分基本稳定。

**2 精密度试验**

**2.1 综述**

**ISO** 248-1:2011给出了烘箱法A、烘箱法B法和热辊法B的精密度，无热辊A法的精密度。本次修订GB/T 24131-2009，起草单位分别使用N41、BR9000、SBR1502、EPDM3045、SBR1712、CR121和天然橡胶对ISO 248-1:2011规定的烘箱法A、烘箱法B、热辊法B开展室内精密度验证试验；组织国内8家实验室热辊法A的精密度试验。

**2.2 烘箱法A、烘箱法B、热辊法B 室内重复性验证**

按**ISO** 248-1:2011规定，起草单位按烘箱法A(适合于合成胶的方法)、烘箱法B、热辊法B分别对N41（NBR），BR9000-1， SBR1502 ，EPDM 3045试验，其中热辊法B法（第一次将试样通过辊筒4min(过辊18次)，再将试样过辊筒2min (过辊9次)，相当于分别按计时法和计过辊次数试验。由于SBR1712、CR121粘辊，而且无法恒定质量，只能按烘箱法B试验，烘箱法B烘干１h，无需烘干至质量恒定。天然橡胶按烘箱法A中适合于天然橡胶的方法测定，试验结果见表5。

从表5看出：按烘箱法Ａ、烘箱法Ｂ、热辊法B 分别对N41（NBR），BR9000-1， SBR1502 ，EPDM 3045试验，结果能达到ISO 248-1:2011中烘箱法Ａ、烘箱法Ｂ、热辊法B的室内重复性要求；SBR1712、CR121能达到烘箱法B的室内重复性要求；天然橡胶达到热辊法A的室内重复性要求。

**表5 烘箱法Ａ、烘箱法Ｂ、热辊法B试验数据**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 胶种 | 烘箱法A | 烘箱法B | 热辊法B |
| 测定值 | 平均值 | 绝对 | 相对 | 测定值 | 平均值 | 绝对 | 相对 | 测定值 | 平均值 | 绝对 | 相对 |
| 差值 | 差值 | 差值 | 差值 | 差值 | 差值 |
| N41（NBR） | 0.29 | 0.29 | 0.01 | 3.45 | 0.26 | 0.24 | 0.06 | 16.7 | 0.26 | 0.27 | 0.02 | 8.00 |
| 0.28 | 0.22 | 0.27 |
| BR9000-1 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.01 | 25.0 | 0.08 | 0.09 | 0.02 | 22.22 |
| 0.04 | 0.04 | 0.10 |
| SBR1502 | 0.43 | 0.39 | 0.09 | 23.08 | 0.35 | 0.40 | 0.09 | 22.5 | 0.34 | 0.31 | 0.06 | 19.35 |
| 0.34 | 0.44 | 0.28 |
| EPDM 3045 | 0.26 | 0.24 | 0.04 | 16.7 | 0.24 | 0.25 | 0.02 | 8.0 | 0.24 | 0.26 | 0.03 | 11.50 |
| 0.22 | 0.26 | 0.27 |
| SBR1712 | - | - | - | - | 0.36 | 0.38 | 0.04 | 10.5 | - | - | - | - |
| - | - | - | - | 0.40 | - | - | - | - |
| CR121 | - | - | - | - | 0.75 | 0.78 | 0.06 | 7.7 | - | - | - | - |
| - | - | - | - | 0.81 | - | - | - | - |
| 天然橡胶 | 0.40 | 0.40 | 0.01 | 2.50 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 0.39 | - | - | - | - | - | - | - | - |

**2.3 热辊A精密度试验**

**2.3.1 简述**

2016年4月合成橡胶分技术委员会秘书处组织国内8家实验室，对不同挥发分含量的BR 9000（挥发分含量约0.06，水平1）和SBR 1502（挥发分含量约0.38，水平2）开展了精密度试验，样品由合成橡胶分技术委员会秘书处统一分发给各实验室，要求每个实验室每个水平报告2个试验结果。按GB/T 6379.2－2004《测量方法与结果准确度（正确度与精密度）　第２部分：确定标准测量方法与再现性的基本方法》规定计算精密度。

**2.3 .2 原始数据**

原始数据见表6。

**表6 原始数据：橡胶中挥发分含量（*y*ji）**

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室*i* | 水平j |
| 1 | 2 |
| 1 | 0.07 | 0.35 |
| 0.03 | 0.41 |
| 2 | 0.02 | 0.40 |
| 0.04 | 0.48 |
| 3 | 0.05 | 0.35 |
| 0.04 | 0.32 |
| 4 | 0.08 | 0.41 |
| 0.05 | 0.47 |
| 5 | 0.09 | 0.22 |
| 0.07 | 0.23 |
| 6 | 0.08 | 0.44 |
| 0.06 | 0.36 |
| 7 | 0.05 | 0.44 |
| 0.04 | 0.38 |
| 8 | 0.09 | 0.40 |
| 0.10 | 0.47 |

**2.3.3 单元绝对差**

单元绝对差见表7。

**表7 挥发分单元绝对差(*y*i1-*y*i2)**

|  |  |
| --- | --- |
| 　实验室*i* | 水平j |
| 1 | 2 |
| 1 | 0.04 | 0.06 |
| 2 | 0.02 | 0.08 |
| 3 | 0.01 | 0.03 |
| 4 | 0.03 | 0.06 |
| 5 | 0.02 | 0.01 |
| 6 | 0.02 | 0.08 |
| 7 | 0.01 | 0.06 |
| 8 | 0.01 | 0.07 |

**2.3.4 单元平均值**

单元平均值见表8。

**表8 挥发分单元平均值*（yj*i）**

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室*i* | 水平j |
| 1 | 2 |
| 1 | 0.050 | 0.380 |
| 2 | 0.030 | 0.440 |
| 3 | 0.045 | 0.335 |
| 4 | 0.065 | 0.440 |
| 5 | 0.080 | 0.225 |
| 6 | 0.070 | 0.400 |
| 7 | 0.045 | 0.410 |
| 8 | 0.095 | 0.435 |

**2.3.5 对一致性和离群值的检验**

**2.3.5.1 一致性检验**

用柯克伦检验对表7单元的最大绝对差进行检验。重复次数*n*=2，实验室数*p*=8，显著性水平为5%时临界值为0.680（GB/T 6379.1－2004中表4）。

计算公式：

$$∁=\frac{S\_{max}^{2}}{\sum\_{i=1}^{8}s\_{i}^{2}}$$

计算得到检验统计量C的值。

水平1，C=0.400

水平2，C=0.217

检验统计量小于5%临界值（0.680），表明没有歧离值。

**2.3.5.2 离群值的检验**

用格拉布斯对表8的单元最小平均值和最大平均值进行检验。重复次数*n*=2，实验室数*p*=8，5%临界值为2.126。

检测最小平均值（G1）的公式



检测最大平均值（G8）的公式



计算得到检验统计量*G*的值。

水平1，单元最小值的统计量*G*1=0.702，最大值的统计量*G*8=0.935。

水平2，单元最小值的统计量*G*1=2.16，最大值的统计量*G*8=0.709。

检验统计量小于5%临界值（2.126），表明没有歧离值。

**2.3.6 精密度计算**

**（1） 水平1精密度计算：**

 单元平均值的和：

单元平均值平分的和：

单元差值平分的和：

实验室内方差：

实验室间方差：

实验室间再现性方差：

总平均值：

 重复性标准差差：

再现性标准差差：

**（2） 水平2精密度计算：**

 单元平均值的和：

单元平均值平分的和：

单元差值平分的和：

实验室内方差：

实验室间方差：

实验室间再现性方差：

总平均值：

重复性标准差差：

再现性标准差差：

**2.3.7 精密度结果**

热辊A法的精密度结果见表9。

**表9 热辊法A的精密度**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **橡胶样品** | **平均值的质量****分数，%** | 实验室内重复性 | 试验室间再现性 |
| Sr | r | (r) | SR | R | (R) |
| BR | 0.06 | 0.016 | 0.04 | 66.7 | 0.024 | 0.07 | 116.7 |
| SBR | 0.38 | 0.043 | 0.12 | 31.6 | 0.079 | 0.22 | 57.9 |
| 各符号的定义如下： |
| r ：重复性限，以质量百分数计； |
| （r）：相对重复性限，以平均值的（相对）百分数计； |
| R：再现性限，以质量百分数计； |
| （R）：相对再现性限，以平均值的（相对）百分数计。 |

**五 试验结论**

1. 按ISO 248-1:2011规定的4种试验方法试验未必能得到相同的结果。
2. 使用热辊法测定，开炼机应达到标准要求，如果达不到标准要求，应通过和达到标准要求的开炼机试验结果进行比对，确定试验条件。

**3** 试验结果表明，ISO 248-1:2011规定的方法适用于国内生产的天然橡胶和合成橡胶，试验的紧密度能达到标准规定。

**六 关于标准内容的说明**

**1** 修改采用ISO 248-1:2011《生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分：热辊法和烘箱法》。

**2** 修改GB/T 24131－2009的热辊法Ａ与ISO 248-1:2011一致。

**3** 修改ISO 248-1:2011的热辊法B，将热辊法B分为热辊法B1和热辊法B2，其中热辊法B1为ISO 248-1:2011的热辊法B，热辊法B2为GB/T 24131－2009热辊法A法。热辊法B是不进行均匀化的简便方法，热辊法B1是通过分段计时完成，热辊法B是通过分段计过辊次数完成。

**4** 删除烘箱法B对铝碟规格的规定，便于称量即可。

**5** 删除GB/T 24131－2009的6.2条适用于合成胶的平行测定允许差。现在方法标准发展的趋势是使用精密度，测定合成橡胶的挥发分可参考标准资料性给出的精密度，如果试验结果与给出的挥发分平均值相差较大，可参考使用插入法或相对重复性。

**6** 在精密度的资料附录中增加热辊A的精密度。

**七** 本标准经济效果评价

本标准修改采用国际标准制定，技术内容先进，达到了国际先进水平。修订后的本标准将为合成橡胶生产厂、用户及科研机构提供一个统一、可靠的挥发分含量的测定方法，为产品贸易或质量监督提供检测依据，有利于促进国内外技术交流，提高产品质量。