



中华人民共和国国家标准

GB/T 21462—2008

氯丁二烯橡胶(CR)评价方法

Evaluation procedure of chloroprene rubber(CR)



2008-02-26 发布

2008-08-01 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



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
氯丁二烯橡胶(CR)评价方法
GB/T 21462—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

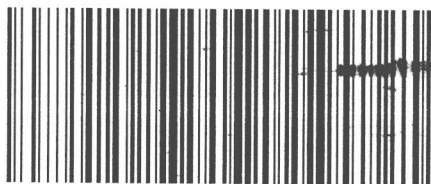
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2008年5月第一版 2008年5月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-31358 定价 14.00 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)68533533



GB/T 21462-2008

前 言

本标准与美国材料与试验协会标准 ASTM D 3190:2006《橡胶标准试验方法 氯丁二烯橡胶(CR)的评价》一致性程度为非等效。

本标准与 ASTM D 3190:2006 的主要差异如下:

- 删除了 ASTM 的非国际单位制单位;
- 第 2 章“规范性引用文件”中,增加引导语;引用标准除 ASTM D 4483 外,其余的都被相对应的国家标准代替;
- 删除 ASTM 第 3 章“方法概要”和第 4 章“重要性和使用”;
- 5.2 生胶制备,辊温由“ $50^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ”修改为“ $45^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ”;
- 表 2 中,混炼期间辊温由“ $50^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ”修改为“ $45^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ”;
- 表 2 中 c)条增加 3/4 割刀 1 次;
- 删除了实验室用本伯里密炼机评价方法;
- 增加第 8 章“试验报告”的列项。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会合成橡胶分技术委员会(SAC/TC 35/SC 6)归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心、重庆长寿化工有限责任公司、山西合成橡胶集团有限责任公司。

本标准主要起草人:翟月勤、涂智明、马东柱、孙丽君、吴毅、方芳、张卓东。

本标准为首次发布。

氯丁二烯橡胶(CR)评价方法

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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

本标准规定了评价氯丁二烯橡胶(CR)硫化特性所用的标准材料、标准试验配方、设备和操作程序以及评价应力-应变性能的方法。

本标准适用于硫磺调节型 CR、硫醇调节型 CR。

注:其他调节型 CR 可以使用硫磺调节型或硫醇调节型 CR 的评价方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37:1994)

GB/T 1232.1—2000 未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定(neq ISO 289-1:1994)

GB/T 1233—1992 橡胶胶料初期硫化特性的测定 门尼粘度计法(eqv ISO 667:1981)

GB/T 6038—2006 橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化设备及操作程序(ISO 2393:1994,MOD)

GB/T 9869—1997 橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)(idt ISO 3417:1991)

GB/T 16584—1996 橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性(eqv ISO 6502:1991)

GB/T 19187—2003 合成生胶抽样检查程序

ASTM D 4483 橡胶和炭黑工业标准试验方法精密度的确定

3 标准试验配方

标准试验配方见表1。

表1 标准试验配方

配 方		1	2	3	4
CR	硫磺调节型	100.00	100.00		
	硫醇调节型			100.00	100.00
硬脂酸		0.50	0.50		
氧化镁 ^a		4.00	4.00	4.00	4.00
工业参比炭黑(IRB)No. 7			25.00		25.00
氧化锌		5.00	5.00	5.00	5.00
3-甲基噻唑啉-2 硫酮占交联剂的 80%				0.45	0.45
总计		109.50	134.50	109.45	134.45
投料系数 ^b	MIM(Cam 机头)	0.76	0.63	0.76	0.63
	MIM(Banbury 机头)	0.65	0.54	0.65	0.54
^a 吸碘值(80~100) mg/g,纯度≥92%。 ^b 对于 MIM,橡胶、炭黑精确到 0.01 g,配合剂精确到 0.001 g。					

应使用符合国家标准规定的参比材料,如果得不到国家标准的参比材料,应使用有关团体认可的材料。

配方 1 和配方 2 用于硫磺调节型 CR,配方 3 和配方 4 用于硫醇调节型 CR。

4 取样

按照 GB/T 19187—2003 取样。

5 混炼操作程序

5.1 本标准提供 3 种操作程序。

5.1.1 开炼法 A:适用于配方 1 和配方 2。

5.1.2 开炼法 B:适用于配方 3 和配方 4。

5.1.3 小型密炼机混炼法,适用于所有配方。

注: 这些方法会得出不同的结果。

5.2 制备生胶

5.2.1 调节开炼机辊温为 $45^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$, 辊距为 1.5 mm, 将 320 g 橡胶在慢辊上包辊, 使堆积胶高度约为 12 mm, 塑炼 6 min, 根据需要作 3/4 割刀 3~5 次。制备硫醇调节型 CR 辊温调节为 $50^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.2 下片, 将胶料冷却至室温, 称取 300 g 胶料。

5.3 开炼法 A:适用于配方 1 和配方 2 的操作程序(硫磺调节型 CR), 见表 2。对一般的混炼、称量和硫化过程, 按照 GB/T 6038—2006 规定进行。

5.3.1 根据表 2 混炼后, 检查胶料质量并记录, 对于填充炭黑的胶料, 如果胶料质量与总质量之差超过 0.5%; 对于未填充炭黑的胶料, 如果差值超过 0.3%, 则弃去该胶料, 重新混炼。

表 2 方法 A——适用于配方 1 和配方 2 的开炼机混炼周期

混炼期间保持辊温 $45^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$	持续时间/min	
	未填充炭黑配方	填充炭黑配方
a) 调节辊距为 1.5 mm, 加入按 5.2 制备的 300 g 胶料, 并保持辊筒间有适量的堆积胶	1	1
b) 加入硬脂酸	1	1
c) 沿辊筒缓慢而均匀地加入氧化镁, 作 3/4 割刀 1 次, 在加入炭黑前确保氧化镁完全混入	2	2
d) 加入炭黑, 调节辊距使其保持一定的堆积胶	—	5
e) 加入氧化锌	2	2
f) 交替从每边作 3/4 割刀 3 次	2	2
g) 调节辊距为 0.8 mm, 将混炼胶打卷纵向薄通 6 次	2	2
h) 调节辊距, 制备厚度约为 6 mm 的胶料, 将胶料折叠起来再过辊 4 次	0	0
总时间	10	15

5.3.2 剪取试片, 在混炼后 1 h~2 h 内根据 GB/T 1233—1992 测试焦烧时间(试验用大转子时, 试验温度为 $125^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 从最低值上升 5 个门尼单位对应的时间); 根据 GB/T 1232.1—2000 测定混炼胶门尼黏度; 根据 GB/T 9869—1997 或 GB/T 16584—1996 测定硫化特性。

5.3.3 进行应力-应变试验时, 根据 GB/T 6038—2006 制备厚度约为 2.2 mm 的混炼试片。

5.4 开炼法 B:适用于配方 3 和配方 4 的操作程序(硫醇调节型 CR), 见表 3。对一般的混炼、称量和硫化过程, 按照 GB/T 6038—2006 规定进行。

表 3 方法 B——适用于配方 3 和配方 4 的开炼机混炼周期

混炼期间保持辊温 50℃±5℃	持续时间/min	
	未填充炭黑配方	填充炭黑配方
a) 调节辊距为 1.5 mm,加入按 5.2 制备的 300 g 胶料,并保持辊筒间有适量的堆积胶	1	1
b) 沿辊筒缓慢而均匀地加入氧化镁,在加入下一种材料之前确保氧化镁完全混入	2	2
c) 加入炭黑,调节辊距使其保持一定堆积胶	—	5
d) 加入氧化锌	2	2
e) 加入交联剂	1	1
f) 交替从每边作 3/4 割刀 3 次	2	2
g) 调节辊距为 0.8 mm,将混炼胶打卷纵向薄通 6 次	2	2
h) 调节辊距,压成约为 6 mm 厚度的胶料,将胶料折叠起来再过辊 4 次	0	0
总时间	10	15

5.4.1 根据表 3 混炼后,检查胶料质量并记录,对于填充炭黑的胶料,如果胶料质量与总质量之差超过 0.5%;对于未填充炭黑的胶料,如果差值超过 0.3%,则弃去该胶料,重新混炼。

5.4.2 剪取试片,在混炼后 1 h~2 h 内根据 GB/T 1233—1992 测试焦烧时间(试验用大转子时,试验温度为 125℃±1℃,从最低值上升 5 个门尼单位对应的时间);根据 GB/T 1232.1—2000 测定混炼胶门尼黏度;根据 GB/T 9869—1997 或 GB/T 16584—1996 测定硫化特性。

5.4.3 进行应力-应变试验时,根据 GB/T 6038—2006 制备厚度约为 2.2 mm 的混炼试片。

5.5 小型密炼机(MIM)操作程序——适用于所有配方,见表 4。

表 4 小型密炼机混炼周期

操 作 步 骤	持续时间/min	
	未填充炭黑配方	填充炭黑配方
a) 将 5.5.2 制备的胶料装入混炼室,放下上顶栓,开始计时	0	0
b) 塑炼橡胶	1	1
c) 升起上顶栓,加入预先混合的配合剂,小心加入,避免损失,清扫进料口,放下上顶栓	2	1
d) 升起上顶栓,加入炭黑,放下上顶栓,开始混炼	—	7
总时间	3	9

5.5.1 对于一般的混炼和硫化过程,按照 GB/T 6038—2006 规定进行。

MIM 机头温度保持在 60℃±3℃,转速保持在 6.3 rad/s~6.6 rad/s(60 r/min~63 r/min)。

5.5.2 制备生胶(投料系数 Cam 机头为 0.80,Banbury 机头为 0.68)

5.5.2.1 将橡胶切成小块,粗略称量,装入混炼室,放下上顶栓,开始计时,塑炼橡胶 6 min。

5.5.2.2 关掉转子,升起上顶栓,打开混炼室,卸下胶料。

5.5.2.3 将橡胶切成小块,冷却到室温,混炼之前再称量。

5.5.3 根据表 4 混炼后,关掉电机,升起上顶栓,打开混炼室,卸下混炼胶。如果需要,记录胶料的最高温度。

5.5.4 调节开炼机辊温为 50℃±5℃,辊距为 0.5 mm,立即将胶料过辊两次;调节辊距为 3 mm,过辊两次;调节辊距为 0.8 mm,使胶料打卷纵向薄通 6 次。

5.5.5 检查胶料质量并记录,对于填充炭黑的胶料,如果胶料质量与总质量之差超过 0.5%;对于未填充炭黑的胶料,如果差值超过 0.3%,则弃去该胶料,重新混炼。

5.5.6 剪取试片,在混炼后 1 h~2 h 内根据 GB/T 1233—1992 测试焦烧时间(试验用大转子时,试验温度为 $125^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$,从最低值上升 5 个门尼单位对应的时间)。根据 GB/T 1232.1—2000 测定混炼胶门尼黏度;根据 GB/T 9869—1997 或 GB/T 16584—1996 测定硫化特性。

5.5.7 进行应力-应变试验时,根据 GB/T 6038—2006 制备厚度约为 2.2 mm 的混炼胶片。

6 硫化胶的制备和试验

6.1 硫化胶拉伸应力-应变性能的评价

6.1.1 根据 GB/T 6038—2006 硫化试片。

6.1.2 硫磺和硫醇调节型的 CR,推荐的标准硫化温度和硫化时间分别为 160°C 、15 min。

注:其他调节型 CR,推荐的硫化温度为 160°C ,硫化时间可从 20 min、25 min 中选择。

6.1.3 试验前,硫化片应于 $23^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 下调节 16 h~96 h。

注:为严格监控生产,橡胶生产过程中的质量控制可以在 1 h~6 h 内测定,测定结果可能略有不同。

6.1.4 按照 GB/T 528—1998 制备试样,测试定伸强度、拉伸强度及拉断伸长率。

6.2 硫化特性的评价

6.2.1 振荡圆盘式硫化仪

推荐的标准试验参数为 M_L 、 M_H 、 t_{s1} 、 $t'_c(50)$ 、 $t'_c(90)$ 。

按照 GB/T 9869—1997 规定,采用下列试验条件:

振荡频率:1.7 Hz;

振幅: $\pm 1^{\circ}$;

模腔温度: $160^{\circ}\text{C}\pm 0.3^{\circ}\text{C}$;

预热时间:无;

试验时间:30 min。

注:如果合适,建议 M_H 为 30 min 时的扭矩值。

6.2.2 无转子硫化仪

推荐的标准试验参数为 F_L 、 $F_{\max}$ 、 t_{s1} 、 t_{50} 、 t_{90} 。

按照 GB/T 16584—1996 规定,采用下列试验条件:

振荡频率:1.7 Hz;

扭力剪切硫化仪振幅: $\pm 0.5^{\circ}$;

线型剪切硫化仪振幅为: $\pm 0.05\text{ mm}$;

模腔温度: $160^{\circ}\text{C}\pm 0.3^{\circ}\text{C}$;

预热时间:无;

试验时间:30 min。

7 精密度与偏差

7.1 本章是按照 ASTM D 4483 计算的重复性和再现性。

7.2 本章给出的精密度是按照特定实验室间程序,包括材料(橡胶)在内的试验方法精密度估算,如果不是特定的材料和包括试验方法在内的试验协议文件,那么精密度参数就不应作为任何橡胶的验收或拒收的依据。

7.3 开展的 2 型室间精密度程序采用开炼机程序,几天为一周期分别做重复性试验。当选定了测定项目、规定了试验方法时,一个试验结果为一个值。

7.4 评价两种不同类型的 CR(硫磺调节型及硫醇调节型)的精密度。在 8 个实验室里,各自在两天内

对每种 CR 开展重复性试验。ASTM D 4483 表 1 中每个单元的基础数据包括 4 个数值(试验两天,每天 2 个数值),因此各自两天内估算的重复性参数来自 2 个不确定的误差源。试验方法所得的精密度参数见表 5。

表 5 CR 硫化特性及应力-应变性能的 2 型精密度

性 能	平均值	实验室内			实验室间		
		S _r	r	(r)	S _R	R	(R)
硫磺调节型							
配方 1(未填充炭黑)							
M _L t ₅ /min	29.7	2.31	6.47	21.8	3.83	10.73	36.2
M _L /(dN·m)	3.5	0.19	0.54	15.6	0.77	2.15	61.8
M _H /(dN·m)	32.9	0.55	1.55	4.7	1.72	4.83	14.7
t _{s1} /min	3.9	0.16	0.44	11.4	0.43	1.20	31.3
t' _c (90)/min	9.2	0.24	0.66	7.2	1.88	5.27	57.4
100%定伸应力/MPa	1.2	0.04	0.10	8.5	0.07	0.19	15.6
300%定伸应力/MPa	2.2	0.07	0.21	9.6	0.11	0.32	14.8
拉伸强度/MPa	26.1	1.13	3.16	12.1	1.75	4.89	18.7
拉断伸长率/%	875	13.89	38.90	4.4	27.30	76.44	8.7
配方 2 (填充炭黑)							
M _L t ₅ /min	19.4	3.72	10.43	53.8	3.72	10.43	53.8
M _L /(dN·m)	5.7	0.28	0.80	14.0	1.16	3.24	56.7
M _H /(dN·m)	53.9	1.03	2.87	5.3	2.97	8.32	15.4
t _{s1} /min	2.1	0.22	0.61	28.6	0.51	1.43	66.7
t' _c (90)/min	8.6	0.52	1.45	16.8	1.36	3.81	44.1
100%定伸应力/MPa	3.0	0.10	0.27	9.0	0.17	0.48	16.1
300%定伸应力/MPa	11.8	0.41	1.15	9.8	0.60	1.67	14.2
拉伸强度/MPa	26.1	0.77	2.15	8.3	1.66	4.65	17.8
拉断伸长率/%	597	16.65	46.62	7.8	32.00	89.60	15.0
硫醇调节型							
配方 3(未填充炭黑)							
M _L t ₅ /min	26.7	3.16	8.84	33.1	5.37	15.03	56.3
M _L /(dN·m)	4.5	0.18	0.50	11.2	0.90	2.51	55.7
M _H /(dN·m)	26.6	0.55	1.55	5.8	1.00	2.80	10.5
t _{s1} /min	4.3	0.37	1.02	23.8	0.58	1.63	37.8
t' _c (90)/min	10.7	1.37	3.85	36.1	2.15	6.01	56.4
100%定伸应力/MPa	0.9	0.02	0.07	7.3	0.05	0.14	15.3
300%定伸应力/MPa	1.7	0.07	0.20	12.2	0.12	0.33	20.2
拉伸强度/MPa	17.2	1.35	3.78	21.9	1.98	5.55	32.2
拉断伸长率/%	780	25.89	72.51	9.3	28.84	80.76	10.4
配方 4(填充炭黑)							
M _L t ₅ /min	11.4	0.80	2.24	19.6	2.29	6.41	56.2
M _L /(dN·m)	7.6	0.27	0.77	10.1	1.02	2.87	37.9
M _H /(dN·m)	47.5	0.69	1.93	4.1	3.31	9.27	19.5

表 5 (续)

性 能	平均值	实验室内			实验室间		
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
t_{s1}/min	2.2	0.10	0.28	12.9	0.32	0.89	41.1
$t'_c(90)/\text{min}$	10.7	0.87	2.43	24.6	2.47	6.91	69.8
100%定伸应力/MPa	2.6	0.12	0.34	13.2	0.24	0.67	25.6
300%定伸应力/MPa	14.5	0.69	1.94	13.4	1.18	3.31	22.8
拉伸强度/MPa	24.3	1.24	3.48	14.2	1.51	4.23	17.4
拉断伸长率/%	441	23.58	66.03	15.0	34.17	95.67	21.7
S_r ——实验室内标准偏差; r ——重复性(以测量单位计); (r)——相对重复性(用材料平均值的百分数表示); S_R ——实验室间标准偏差; R ——再现性(以测量单位计); (R)——相对再现性(用材料平均值的百分数表示)。							

7.5 这些试验方法的精密度(试验结果的精密度)可用 r 、 R 、(r)与(R)的“近似值”表示。 r 、 R 、(r)与(R)和表 5 中的平均值相关。在规定的时间内、同一试验方法、相同的原材料条件下,进行常规试验时使用与试验结果最接近平均值的 r 、 R 、(r)或(R)。

7.6 r =重复性,用测量单位表示。这些试验方法 r 的近似值见表 5。在同一实验室,按照通常试验方法试验得到 2 个单独试验结果,差值大于表 5 中的 r (给定值),应考虑让不同的试验人员进行试验。

7.7 R =再现性,这些试验方法 R 的近似值见表 5。在两个不同实验室,按照通常试验方法测定得到 2 个单独试验结果。差值大于表中 R (给定值)应考虑来让不同的试验人员进行试验。

7.8 相对重复性(r)和相对再现性(R)与上述 r 和 R 的叙述相同,用百分比表示。

7.9 偏差——分析专业术语中,偏差是平均值和参考值(真实值)之间的差值。由于试验结果由试验方法决定,由试验方法确定的真实值不存在,因而偏差也不能确定。

8 试验报告

- 试验报告包括以下内容:
- a) 本标准的引用文件;
 - b) 关于样品的详细说明;
 - c) 使用的标准试验配方;
 - d) 使用的配合剂;
 - e) 使用的混炼方法;
 - f) 使用的调节时间;
 - g) 测定门尼焦烧使用的大转子还是小转子;
 - h) 使用的硫化温度和硫化时间;
 - i) 测定过程中观察到的任何异常现象;
 - j) 本标准或引用标准中未包括的任何自选操作;
 - k) 分析结果和单位的表述;
 - l) 试验日期。