



中华人民共和国国家标准

GB/T 18952—2003
eqv ISO 8332:1997

橡胶配合剂 硫磺 试验方法

Rubber compounding ingredients—
Sulfur—Methods of test



2003-01-10 发布

2003-07-01 实施



中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准等效采用 ISO 8332:1997《橡胶配合剂 硫磺 试验方法》。

本标准与 ISO 8332:1997 的主要技术差异为：

——对国际标准 ISO 8332 的一些编排格式及表述方式进行了修改。将 ISO 8332 中的第 4、5、6、7、8 章的内容分别编入本标准 4.1、4.2、4.3、4.4、4.5 中，本标准未编入 ISO 8332 中 4.5、5.4、6.4、7.4、8.5“试验报告”和附录 A“典型数据”以及附录 B“精密度计算结果使用指南”的内容。

——筛余物测定(湿法)因无 ISO 8332:1997 中筛余物(湿法)测定装置，而使用便于操作将试验筛浸入无水乙醇的盛液器中，用毛刷轻刷过筛的方法予以测定。

——不溶性硫含量测定中，因方法 a) 甲苯溶剂法毒性太大，而未被采用。

——不溶性硫磺热返原的测定，因国内生产厂还无条件配备微分扫描量热计和高效液相色谱仪，所以未采用方法 B 仪器测定法。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会化学助剂分技术委员会归口。

本标准起草单位：上海京海化工有限公司、山西长治市化工有限公司、无锡市钱桥橡胶助剂厂、山西省化工研究院。

本标准主要起草人：陈锡林、吴勇、范秀莉、刘巍斌、彭炳湖。

ISO 前言

ISO (国际标准化组织)是各国家标准化团体(ISO 成员团体)的世界性联合机构。制定国际标准的工作通常由 ISO 各技术委员会进行。凡对已建立技术委员会的项目感兴趣的成员团体均有权参加该委员会。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织,也可参加此项工作。在电工技术标准化方面 ISO 与国际电工技术委员会(IEC)紧密合作。

技术委员会采纳的国际标准草案,要发给成员团体进行投票。作为国际标准发布时,要求至少有 75%投票的成员团体投赞成票。

国际标准 ISO 8332 由 ISO/TC 45 橡胶及橡胶制品技术委员会 SC 3 橡胶工业原材料(包括胶乳)分委会制定。

本二版标准代替和废止首版标准 (ISO 8332:1993),本标准中不溶性硫磺热返原的测定方法已被修订(详细说明见本标准 8.1 条)。

本国际标准的附录 A 和 B 仅给出数据。

中华人民共和国国家标准

GB/T 18952—2003
eqv ISO 8332:1997

橡胶配合剂 硫磺 试验方法

Rubber compounding ingredients—
Sulfur—Methods of test

警告:使用本标准的人员应熟悉正规实验室操作规程,本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全与健康制度并确保符合国家法规是使用者的责任。

1 范围

本标准规定了橡胶配合剂硫磺的主要物理和化学性质测定的试验方法。
本标准适用于橡胶配合剂硫磺的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文,本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备 (neq ISO 6353-1:1982)
- GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法
- GB/T 2449—1992 工业硫磺及其试验方法
- GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法 (neq ISO 3696:1987)
- GB/T 6003.1~6003.3—1997 试验筛
- GB/T 8170—1987 数值修约规则
- GB/T 9285—1988 色漆和清漆用原材料 取样 (eqv ISO 842:1984)

3 取样

按 GB/T 9285 的有关规定进行。

4 试验方法

本标准中所用标准滴定溶液、制剂及制品在没有注明其他要求时,按 GB/T 601、GB/T 603 规定配制,所用试剂未加注明时均为分析纯,实验用水应符合 GB/T 6682 三级水的规定。

本标准中试验数据的表示应符合 GB/T 1250 的规定,数值的修约应符合 GB/T 8170 的规定。
用作橡胶配合剂硫磺的物理和化学性质按表 1 所列的方法进行测定。

表 1 橡胶配合剂硫磺的物理和化学性质的试验方法

性 质	试验方法
总硫的质量分数/%	本标准中 4.1
筛余物的质量分数/%	本标准中 4.2
油的质量分数/%	本标准中 4.3
不溶性硫的质量分数/%	本标准中 4.4
热返原/%	本标准中 4.5
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.4(eqv ISO 3704:1976)
80℃时加热减量的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.2(eqv ISO 3426:1975)
灰分的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.3(neq ISO 3425:1975)
砷的质量分数/%	GB/T 2449—1992 中 4.6(eqv ISO 3705:1976)

4.1 总硫含量的测定

4.1.1 原理

试样中的硫首先转换成硫代硫酸盐,然后用碘标准溶液滴定的方法予以测定。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 亚硫酸钠溶液(50 g/L):在 1 L 水中溶解 50 g 亚硫酸钠。

4.1.2.2 碘标准体积溶液: $c(\frac{1}{2}I_2)=0.05\text{ mol/L}$,新配制并标定。

4.1.2.3 甲醛溶液:40%(体积分数)。

4.1.2.4 冰乙酸(GB/T 676)。

4.1.2.5 润湿溶液(20 g/L):在 1 L 水中溶解 20 g 十二烷基苯磺酸钠。

4.1.2.6 可溶性淀粉溶液(10 g/L):新制备。

4.1.3 测定步骤

4.1.3.1 在已知质量的表面皿中称取硫磺试样 0.2 g,准确至 0.1 mg,用 1 mL 吸量管加 1 mL 润湿溶液(4.1.2.5),通过小玻璃漏斗用 50 mL 亚硫酸钠(4.1.2.1)将上述混合液转移至 250 mL 烧瓶中,填加几粒沸石,安装好空气冷凝器,将整个装置置于可调电加热砂浴中,调节电加热砂浴温度,使溶液缓缓煮沸,但要避免产生泡沫或大量水泡。

4.1.3.2 2 h 后,硫磺将完全被溶解(通过 125 μm 筛的磺粉)。用水冲洗冷凝器壁,并将洗液收集于烧瓶中,移开冷凝器,取下烧瓶,并冷却至 15℃,将烧瓶中溶液转移至 250 mL 的容量瓶中^{1]}。

4.1.3.3 用 50 mL 移液管移取该溶液至 250 mL 锥形瓶中,加 10 mL 甲醛溶液(4.1.2.3),1 mL 冰乙酸(4.1.2.4),3 mL 淀粉溶液(4.1.2.6),用碘标准溶液滴定,当溶液由无色变成葡萄紫色^{2]},并保持 15 s 即为终点。同时以相同步骤做空白试验。

4.1.4 分析结果的表述^{3]}

以质量分数表示的总硫含量 $w_1(\%)$ 按式(1)计算:

采用说明:

1] 将 ISO 8332 中“……转移至 100 mL 的容量瓶中”改为“……转移至 250 mL 的容量瓶中”。
2] 将 ISO 8332 中“25 mL 冰乙酸,1 mL 淀粉溶液”改为“1 mL 冰乙酸,3 mL 淀粉溶液”,终点蓝色改为葡萄紫色。
3] 根据碘标准溶液的表示方法和定容体积的改变,修改了 ISO 8332 中的分析结果的表示式。

$$w_1(\%) = \frac{(V_1 - V_0)cM}{m_0 \times 1\,000 \times \frac{50}{250}} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_0 ——空白滴定耗用碘标准溶液的体积, mL;
 V_1 ——样品滴定耗用碘标准溶液的体积, mL;
 c ——碘标准溶液的准确浓度, mol/L;
 m_0 ——试样的质量, g。
 M ——硫的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M=32$)。

4.2 筛余物的测定¹⁾

4.2.1 原理

将已知质量试样, 通过指定试验筛, 称量其剩余物, 规定有两种方法, 即:

- a) 充油型和粒径在 154 μm 以下的硫磺用湿法;
- b) 非充油型硫磺用干法。

4.2.2 试剂和装置

- 4.2.2.1 无水乙醇(GB/T 678): 化学纯。
- 4.2.2.2 金属或玻璃盛液器: 高约 10 cm, 直径约 18 cm。
- 4.2.2.3 试验筛(GB/T 6003)。
- 4.2.2.4 扁毛刷: 驼毛制, 约 25 mm 宽。

4.2.3 测定步骤

4.2.3.1 湿法的测定

在盛液器中倒入高约 5 cm 的无水乙醇, 称取约 10 g 试样, 准确至 0.01 g, 倒入指定孔径的试验筛内, 将试验筛移入盛液器中, 使液体充分润湿样品, 并浸没样品 1 cm~2 cm, 轻微振荡试验筛, 并用毛刷反复轻刷至试样不再减少, 取出试验筛, 用 200 mL 的无水乙醇反复淋洗试样(边清洗毛刷及筛壁), 将试验筛置于通风处待无水乙醇完全挥发, 放入(105±2)℃的干燥箱中烘 1 h, 取出后冷至室温, 再用毛刷轻刷至试样不再减少, 留下的筛余物转移到已知质量的表面皿中称量。

4.2.3.2 干法的测定

称取约 10 g 试样, 准确至 0.01 g, 置于指定孔径的试样筛内, 振荡并用软毛刷反复轻刷, 留下的筛余物转移到已知质量的表面皿中称量。

4.2.4 分析结果的表述

以质量分数表示的硫磺筛余物 $w_2(\%)$ 按式(2)计算:

$$w_2(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_1 ——筛余物的质量, g;
 m_0 ——试样的质量, g。

4.3 充油硫磺中油含量的测定

4.3.1 原理

使用一种溶剂使样品中的油分离出来, 再将该溶剂蒸发掉, 测定剩余油的质量, 有两种测定方法, 即:

- a) 对斜方晶体硫磺(可溶性硫磺)使用己烷法;
- b) 对不溶性硫磺使用硫磺饱和己烷法。

4.3.2 试剂和装置

采用说明:
1) 筛余物(湿法)测定采用了便于操作的方法, 筛余物(干法)测定采用了置于指定孔径单筛操作的方法。

4.3.2.1 正己烷。

4.3.2.2 硫磺饱和正己烷溶液:添加 60 g 试剂斜方晶体硫磺(可溶性硫磺)于 4 L 的正己烷(4.3.2.1)中,使用前,将上述溶液混匀放置 24 h,允许过量的硫磺沉降于容器底部,仅使用上层透明清晰液体。

4.3.2.3 电热鼓风干燥箱,可控制温度(80±2)℃。

4.3.2.4 G₃ 砂芯坩埚,滤板孔径 15 mm~40 μm,容积 30 mL。

4.3.3 己烷法测定步骤

称取约 10 g 试样(m_0),准确至 1 mg,放入 250 mL 锥形瓶中,用移液管准确添加 100 mL 的正己烷(4.3.2.1),塞上塞子,在室温下放置 30 min,每 5 min 摇晃锥形瓶,轻轻倒出 75 mL 上层清液于 100 mL 烧杯中,确保此溶液没有硫磺颗粒存在,移取 50 mL 该溶液于另一个 100 mL 的烧杯中,置于水浴中蒸发掉溶剂,取出烧杯,冷却至室温,用移液管吸取 2 mL 正己烷萃取剩余物,将烧杯侧壁洗净,慢慢旋转烧杯,用溶剂溶解分散的剩余物,萃取三次,轻轻倒出上层清液至一个 50 mL 预先在(80±2)℃恒量,准确至 1 mg(m_1)的烧杯中,蒸发掉溶剂,然后在(80±2)℃鼓风干燥箱中烘 1 h,干燥器中冷至室温,立即称量(m_2),准确至 1 mg,继续烘干、冷却、称量,直至恒量。

4.3.4 己烷法分析结果的表述

以质量分数表示的油含量 w_3 (%)按式(3)计算:

$$w_3(\%) = \frac{2(m_2 - m_1) \times 100}{m_0} - 0.20 \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_0 ——试样的质量,g;
 m_1 ——烧杯的质量,g;
 m_2 ——烧杯和油的质量,g;
0.20——硫磺在己烷中溶解性的校正值。

4.3.5 硫磺饱和己烷法测定步骤^[1]

称取约 5 g 试样,准确至 1 mg,置于(80±2)℃下已恒量的 G₃ 砂芯坩埚中,在通风橱内,将盛试样的 G₃ 砂芯坩埚放在抽滤瓶上,用硫磺饱和的正己烷溶液 100 mL 分数次洗涤,调节抽吸速度,使其约 5 min 完成。尽量将试样抽干,再移入鼓风干燥箱中,在(80±2)℃下的烘 1 h,取出放在干燥器中冷至室温,称量。继续烘干、冷却、称量,直至恒量。同时以相同步骤用同样细度不充油不溶性硫磺做空白试验。

4.3.6 硫磺饱和己烷法分析结果的表述^[2]

以质量分数表示的充油型不溶性硫磺中油含量 w_4 (%)按式(4)计算:

$$w_4(\%) = \frac{(m_0 + m_1 - m_2)}{m_0} \times 100 - \frac{(m'_0 + m'_1 - m'_2)}{m'_0} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_1 ——G₃ 砂芯坩埚的质量,g;
 m_2 ——G₃ 砂芯坩埚的质量和剩余物的质量,g;
 m_0 ——试样的质量,g;
 m'_1 ——空白分析 G₃ 砂芯坩埚的质量,g;
 m'_2 ——空白分析 G₃ 砂芯坩埚的质量和剩余物的质量,g;
 m'_0 ——空白分析试样的质量,g。

4.4 不溶性硫含量的测定^[3]

4.4.1 原理

采用说明:
[1] 增加了“……,直至恒量。同时……做空白试验”的规定。
[2] 增加了扣空白值的计算。
[3] 仅采用了 ISO 8332 中 b) 二硫化碳法。

无论是充油型或非充油型不溶性硫磺中不溶性硫磺含量的测定,均以二硫化碳分离出试样中可溶性硫磺和油组分,称取剩余物质量。

4.4.2 试剂和装置

4.4.2.1 二硫化碳。

4.4.2.2 装置与 4.3.2 相同。

4.4.3 测定步骤

称取约 1 g 试样,准确至 0.001 g,置于(80±2)℃已恒量的 G₃ 砂芯坩埚中,在通风橱内,将盛试样的 G₃ 砂芯坩埚放在抽滤瓶上。用二硫化碳试剂 100 mL 分数次洗涤,调节抽吸速度,使其约 5 min 完成。尽量将试样抽干,再移入温度为(80±2)℃的鼓风干燥箱中烘 1 h,取出放在干燥器中冷至室温,称量。继续烘干、冷却、称量、直至恒量。

4.4.4 分析结果的表述

以质量分数表示的不溶性硫磺的含量 $w_5(\%)$ 按式(5)计算:

$$w_5(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中: m_1 ——G₃ 砂芯坩埚的质量,g;
 m_2 ——G₃ 砂芯坩埚和剩余物的质量,g;
 m_0 ——试样的质量,g。

以质量分数表示的不溶性硫磺占总硫量的含量 $w_6(\%)$ 按式(6)计算:

$$w_6(\%) = \frac{w_5}{w_1} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

4.5 不溶性硫磺热返原的测定^{1]}

4.5.1 原理

试样在 105℃液体石蜡中加热 15 min 后迅速冷却,对经此处理后剩余的不溶性硫磺的质量进行测定。

4.5.2 试剂和装置

4.5.2.1 二硫化碳。

4.5.2.2 液体石蜡。

4.5.2.3 恒温浴:充满硅油,配有磁力搅拌器,使温度保持在(105±0.2)℃。

4.5.2.4 秒表

4.5.2.5 玻璃试管:长 20 cm,直径 φ44 mm,螺旋帽或玻璃塞。

4.5.2.6 G₃ 砂芯坩埚。

4.5.2.7 温度计:100℃~110℃,分度值 0.2℃。

4.5.2.8 干燥烘箱:保持(80±2)℃。

4.5.2.9 磁力搅拌器。

4.5.2.10 水浴:溶有碎冰。

4.5.2.11 吸滤瓶。

4.5.3 测定步骤

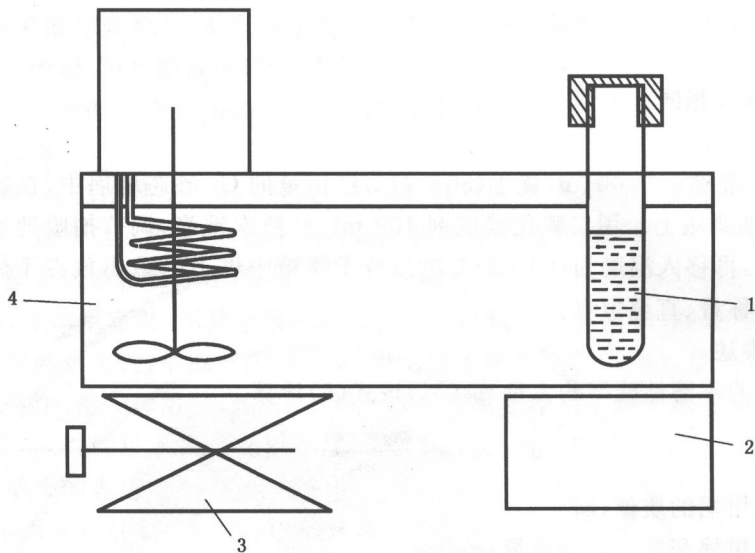
混匀代表性试样(最少 10 g)。

倒 30 mL 的液体石蜡(4.5.2.2)于玻璃试管(4.5.2.5)中,加一磁力搅拌棒。

将试管浸入温度为(105±0.2)℃的恒温浴中,浸入至少 10 cm 的深度,和磁力搅拌器同心(见图 1),试管放入该浴中 15 min 后,迅速添加(1 000±50) mg 的硫磺,准确至 1 mg(m_0),立刻计时

采用说明:
1] 仅采用了 ISO 8332 中 8.2 方法 A 中 8.2.4 二硫化碳法。

(4.5.2.4), 15 min±5 s 后, 从油浴中取出试管, 立即放入装有水和冰的水浴中, 搅拌 1 min。
添加 50 mL 的二硫化碳(4.5.2.1), 并放试管于磁力搅拌器上 3 min。



1—液体石蜡; 2—磁力搅拌器; 3—实验架; 4—硅油
图 1 装有磁力搅拌器的恒温浴

将已在(80±2)℃下恒量的 G₃ 砂芯坩埚安装在抽滤瓶上, 一边抽吸, 一边倒入油/溶剂/硫磺混合物, 用每份 20 mL 的二硫化碳冲洗五次, 然后彻底过滤, 尽可能抽干。
将抽滤后的坩埚, 放入(80±2)℃烘箱中干燥 1 h, 在干燥器中冷至室温, 称量。继续烘干、冷却、称量, 直至恒量。

4.5.4 分析结果的表述

以式(7)计算不溶性硫磺热返原的百分率(*f*):

$$f = \left[W_s - \frac{(m_2 - m_1) \times 100}{m_0} \right] \times \frac{100}{W_s} \dots\dots\dots (7)$$

式中: *m*₀——试样的质量, g;
*m*₁——G₃ 砂芯坩埚的质量, g;
*m*₂——G₃ 砂芯坩埚和不溶性硫磺剩余物的质量, g;
*W*_s——是最初不溶性硫磺含量表示为总样品质量的百分率, 计算按(5)式。

4.6 酸度的测定

按 GB/T 2449—1992 中 4.4 的规定进行测定。

4.7 80℃时加热减量的测定。

按 GB/T 2449—1992 中 4.2 的规定进行测定。

4.8 灰分的测定

按 GB/T 2449—1992 中 4.3 的规定进行测定。

4.9 砷含量的测定

按 GB/T 2449—1992 中 4.6 的规定进行测定。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶配合剂 硫磺 试验方法
GB/T 18952—2003

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 15 千字
2003年6月第一版 2003年6月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066 · 1-19471 定价 10.00 元

网址 www.bzcbs.com

版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 18952-2003