



中华人民共和国国家标准

GB/T 21464—2008/ISO 16565:2002

橡胶 乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM) 三元共聚物中 5-乙叉降冰片烯(ENB) 或双环戊二烯(DCPD)含量的测定

Rubber—Determination of 5-Ethylidenenorbornene(ENB) or
Dicyclopentadiene(DCPD) in Ethylene-Propylene-
Diene (EPDM) terpolymers

(ISO 16565:2002, IDT)

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 发布
中国国家标准化管理委员会



前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 16565:2002《橡胶 乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)三元共聚物中 5-乙叉降冰片烯(ENB)或双环戊二烯(DCPD)含量的测定》(英文版)。

本标准等同翻译 ISO 16565:2002。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

——对公式进行编号;

——为使图形更清晰,便于理解,将图 1、图 2、图 3 重新进行标识,将图 4 拆分为图 4(a)和图 4(b),并重新标识。

本标准附录 A 为规范性附录。

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石化分公司石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司有机合成厂。

本标准主要起草人:王进、赵家林、吴毅、李莉。

本标准为首次发布。

橡胶 乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM) 三元共聚物中 5-乙叉降冰片烯(ENB) 或双环戊二烯(DCPD)含量的测定

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

本标准规定了乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)三元共聚物中 5-乙叉降冰片烯(ENB)或双环戊二烯(DCPD)含量的测定方法。

本标准适用于二烯烃含量(质量分数)在 0.1%~10% 范围内的乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)三元共聚物。

2 原理

将置于两张聚四氟乙烯涂层的铝箔或聚酯膜之间的试样压制成膜片。通过测定 ENB 的环外双键在 $1\,681\text{ cm}^{-1}$ ~ $1\,690\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收测定 ENB 含量。通过测定 DCPD 的单环双键在 $1\,605\text{ cm}^{-1}$ ~ $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收测定 DCPD 含量。

计算该处吸收的峰高并与标准物进行比较。对于 ENB,约 $1\,690\text{ cm}^{-1}$ 处的峰高与 ENB 质量分数有关。同样地,对于 DCPD,约 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 处峰高的二阶导数与 DCPD 质量分数有关。

对于充油高聚物,在测定二烯烃含量前必须将填充油抽提干净。

3 仪器

3.1 平板硫化机,可于 150°C 、10 MPa 下压制膜片。

3.2 模具

3.2.1 主要由一个带开口的 $400\text{ }\mu\text{m}$ 厚的不锈钢长条组成,该开口($2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$)是为了能够得到符合 3.4 描述的膜片样品夹持器尺寸要求的样品膜片。该模具最好与平板硫化机平板尺寸基本相同。

3.2.2 也可使用更薄的模具。如果二烯烃含量较低,方法的精密度会受到影响。当使用较薄的模具平板时,宜测定该方法的精密度。

3.2.3 对于液体 EPDM 样品,可使用一个外径 22 mm、内径 16 mm、厚 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的环形垫圈作为两块盐片(NaBr, NaCl)之间的隔垫,以保持一个固定的光程。隔垫的大小只要能覆盖盐片的外边缘即可。

3.3 聚四氟乙烯涂层的铝箔模压薄片, $36\text{ }\mu\text{m}$ 厚,或硅氧烷脱膜膜片。

3.4 样品-膜片夹持器:膜片压制好后,宜取下来并转移至膜片夹持器上。磁性膜片夹持器较为理想。标准盐片夹持器可用于盐片间的液体样品制备,液体样品置于两块盐片之间。

3.5 傅立叶变换红外光谱仪,能测定 $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 到 600 cm^{-1} 范围内的吸光度,透光度的准确度为 $\pm 1\%$ 或更高。仪器的光谱分辨率为 2 cm^{-1} 。建议使用氘化硫酸三甘肽(DTGS)检测器或使用碲镉汞(MCT)检测器。

光谱仪宜具有光谱叠加、平均、差减等处理功能。水分是该方法的主要干扰源。要获得满意的精密度,需要通过物理方法和电学方法将雾化程度和雾化变动程度降到最低。比较好的方法是使用带有干燥气体吹扫和样品穿梭器的仪器,样品穿梭器可以交替重复采集单光束的样品光谱和背景光谱(见第 5 章)。此外,如果没有样品穿梭器,用干燥氮气仔细吹扫样品室也能得到满意的测量结果。充分的吹扫

可使标样校准数据具有较高的精密度。如果通过吹扫不能避免雾化的干扰,还可使用差减水蒸气光谱的方法。该方法的详细操作步骤见附录 A。

4 试样制备

4.1 基本方法

将 $0.20\text{ g} \pm 0.05\text{ g}$ 待测样品置于模具(见 3.2.1)的两块箔片(见 3.3)间。再将模具放入平板硫化机的平板间,加热至 $125^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,用 4 MPa 压力压制 $60\text{ s} \pm 10\text{ s}$ 。

如果样品具有较高的黏性,模具可加热到 $175^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。

冷却试样至室温。切取一片约 $15\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的膜片。再将样品膜片从箔片中取出,并固定于光谱仪样品室的窗口上。

4.2 可选方法

如果使用更薄的模具(3.2.2),将一小块样品($0.04\text{ g} \sim 0.06\text{ g}$)置于两张箔片间的开口中,按 4.1 压制。将模具从平板硫化机中取出,翻面后再压片。压完片后,取出模具并冷却至室温。冷却后仔细取下箔片,让样品膜片附着在模具上。

4.3 液体高聚物膜片制备的可选方法

将垫圈(见 3.2.3)放在盐片上。再将少量待测 EPDM 高聚物液体(约 0.3 g)加到垫圈中央,充满垫圈。将另一个盐片放在已充满液体的垫圈上。施加 1 kg 的压力在盐片/垫圈组件上并保持 $2\text{ min} \sim 3\text{ min}$ (对于黏性样品,在压膜前必须先加热样品)。撤除施加的压力,如果需要,将样品冷却。擦掉加压后溢出垫圈的多余样品。将盐片/垫圈轻轻拿起至光线下,查看是否有气泡或没有充满的空隙,如果有,再加大样品量重新制备试样。

5 光谱图的获取

5.1 带有样品穿梭器

5.1.1 数据采集的参数要求是:

——分辨率: 2 cm^{-1} ;

——扫描次数/扫描时间:全扫描时间,样品扫描和背景扫描之间的间隔大约 90 s 。

5.1.2 将试样置于样品室,进行吹扫,以交替重复采集单光束样品谱图和单光束背景谱图。建议使用 8 通道穿梭器(可同时进行 8 个样品和 8 个空样品室的采集),在每个位置采集 4 次扫描谱图。

5.1.3 样品的吸光度以负的 $\lg$ (单光束样品光束强度与空样品室光束强度之比)来计算:

$$A = -\lg(I/I_0) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A ——给定波长下的样品吸光度;

I ——给定波长下的单光束样品光束强度;

I_0 ——给定波长下的空样品室光束强度。

5.2 没有样品穿梭器

5.2.1 数据采集的参数要求是:

——分辨率: 2 cm^{-1} ;

——扫描次数/扫描时间:背景扫描次数:32 次扫描,120 s 完成;

样品扫描次数:32 次扫描,120 s 完成。

5.2.2 干燥空样品室,采集空样品室光谱。

5.2.3 将试样置于样品室,并再次干燥样品室。采集单光束样品谱图并按 5.1.3 所描述的方法计算样品吸光度。

6 光谱仪的校准

6.1 使用二烯烃含量(质量分数)在 0%~10% 之间的系列标准样品。校准工作通常使用已知二烯烃含量的主标准样品,也可使用其他实验室通过这种方法定量的次标准样品。主标准样品的二烯烃含量是通过氢核磁共振(H-NMR)结合其他分析技术得到的。建立本方法使用的 ENB 标样是通过使用折射仪结合氢核磁共振(将样品溶解于 120℃ 下的氘代邻二氯苯,ENB 以 ENB 烯烃质子的形式单独分布在环外)测量的。DCPD 标样也是通过类似的氢核磁共振技术测量分布在环内的 DCPD 烯烃质子得到的。最少需要提供二烯烃含量(质量分数)分别为 0%、2%、5%、10% 的 4 个标样。

6.2 用第 5 章规定的方法,按 6.1 所述要求对每个校准标样获取最少 5 个吸收光谱。每个标样的重复测定结果经过平均,可以提高校正的准确性。

6.3 按照第 7 章规定的方法,计算每个光谱图特征峰高与膜厚(以净吸光度表征)的比值。

6.4 使用标准最小二乘线性回归技术计算斜率和截距,得到一条线性标准曲线[二烯烃峰高与标准样品二烯烃含量(以质量分数表示)的关系曲线]。

7 二烯烃含量的测定

7.1 制样

按第 5 章的规定制备样品膜片。

7.2 单一吸收光谱

按第 6 章的规定采集单一吸收光谱。

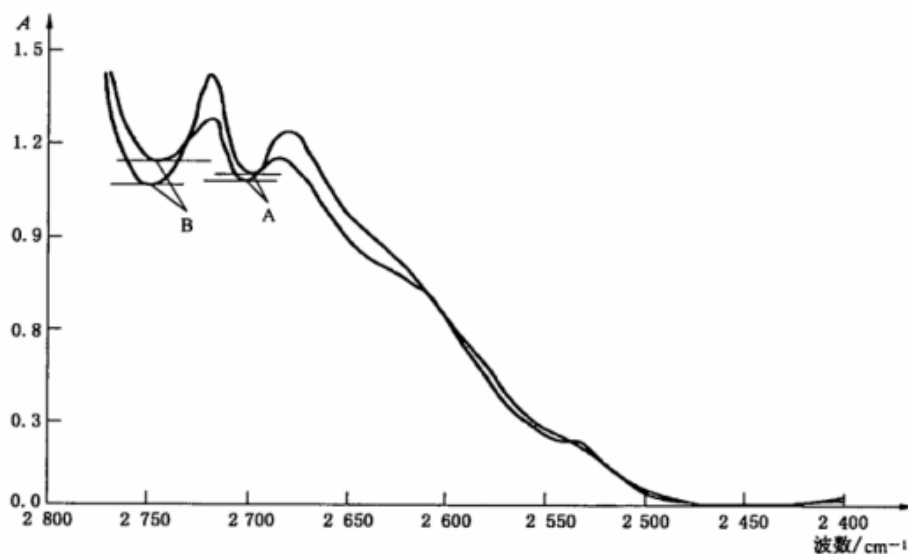
7.3 膜片厚度的测量

7.3.1 把谱图的最低点视为零点使光谱图归一化(即测定谱图的最小吸收,并把最小吸收设为零点来抵消光谱图)。

7.3.2 为了自动计算膜片的厚度,可用约 $2\,703\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度减去约 $2\,750\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度。如结果为正值,样品属于 1 类。如结果为负值,样品属于 2 类(见图 1)。

1 类:用 $2\,708\text{ cm}^{-1}$ 处(计量点)与 $2\,450\text{ cm}^{-1}$ 处(定位点)的净吸光度差值表征膜厚(见图 2)。

2 类:用 $2\,668\text{ cm}^{-1}$ 处(计量点)与 $2\,450\text{ cm}^{-1}$ 处(定位点)的净吸光度差值表征膜厚(见图 3)。



如果 $A_A - A_B > 0$, 样品属于 1 类;

如果 $A_A - A_B < 0$, 样品属于 2 类。

图 1 FT-IR 厚度 类的判定

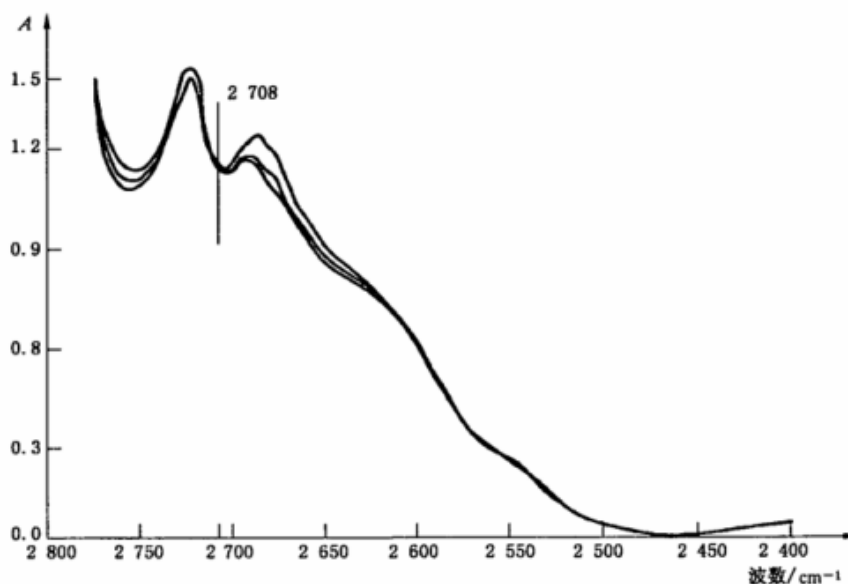


图 2 FT-IR 1类厚度

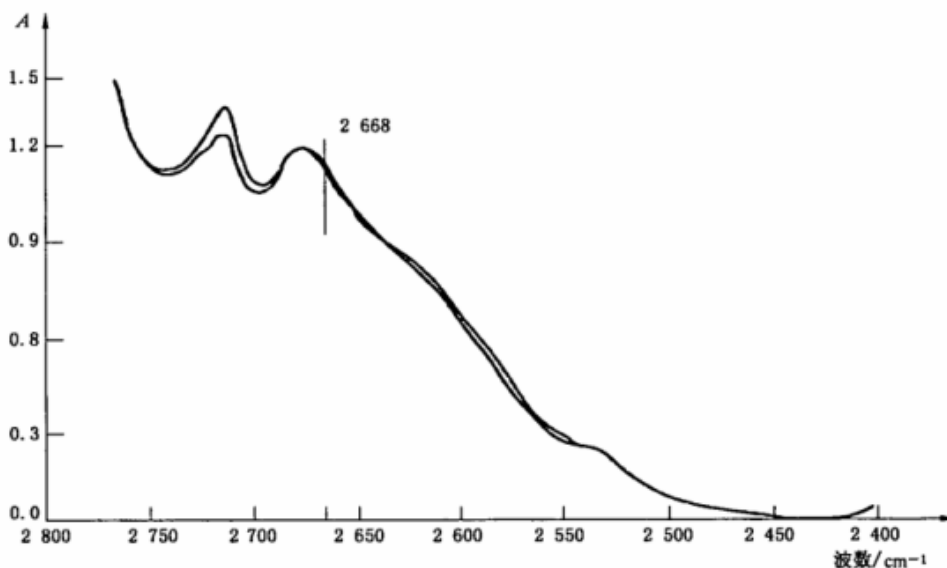


图 3 FT-IR 2类厚度

7.4 二烯烃含量的测定

7.4.1 通过将整个光谱图乘以 $1/A$, 使整个红外光谱信号规范为一个光密度单位, 式中 A 是表征该膜片厚度的净吸光度。

7.4.2 计算 ENB 含量, 以质量分数表示, 结果保留至小数点后两位。

用式(2)计算 ENB 峰高:

$$\text{峰高} = A_{1681} - (0.75A_{1688} + 0.25A_{1689}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

对照第 6 章建立的标准曲线, 用 ENB 峰高计算样品的 ENB 质量分数(使用内插法, 而不用外插法)。如果该 ENB 的峰高低于校准标样谱图中最低的 ENB 峰高, 或者高于校准标样谱图中最高的 ENB 峰高, 就意味着样品的 ENB 浓度超出了所使用校准标样的校正范围。

图 4(a)为 EPDM 标准谱图。

7.4.3 计算 DCPD 含量, 以质量分数表示, 结果保留至小数点后两位。

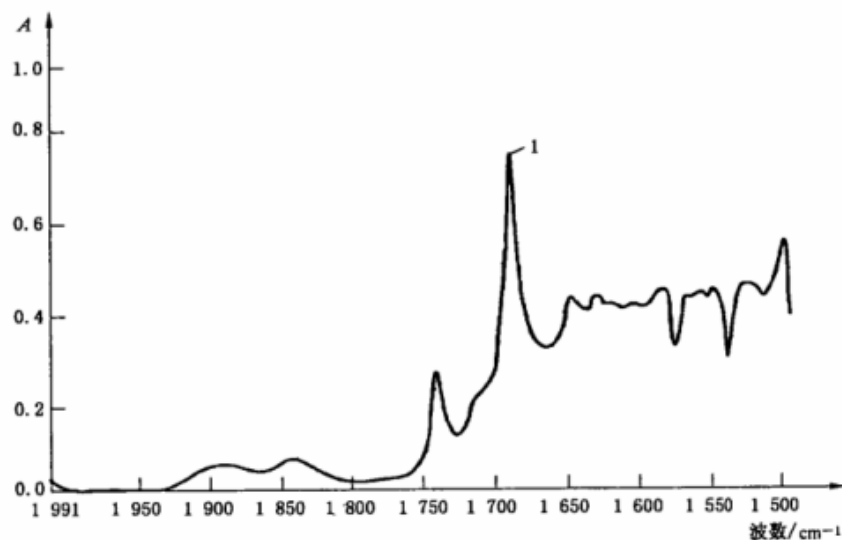
将位于 $1601\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 范围内的二阶导数(二阶导数的计算使用 9 点平滑法)的峰高作为 DCPD 峰高(光密度单位)。

用式(3)计算 DCPD 峰高:

$$\text{峰高} = A_{1601} - A_{1610} \quad \dots\dots\dots (3)$$

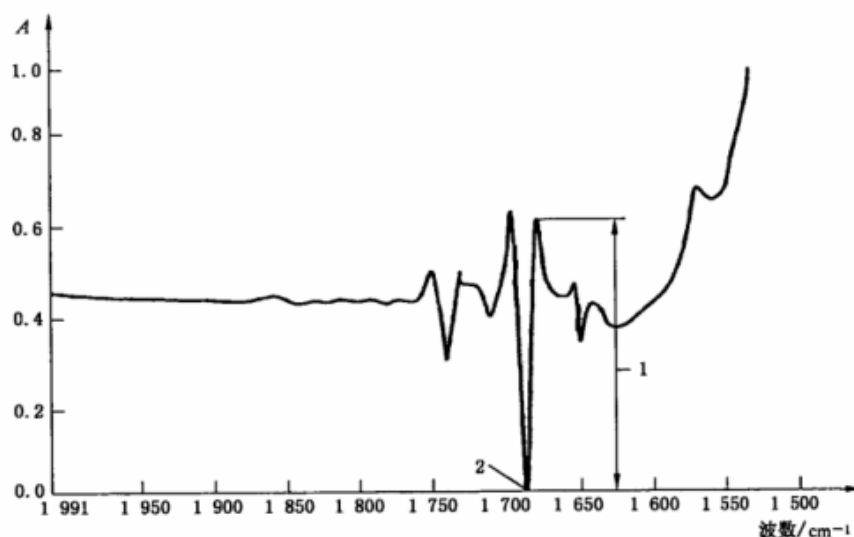
对照第 6 章建立的标准曲线,用 DCPD 峰高计算样品的 DCPD 质量分数。如果该 DCPD 的峰高低
于校准标样谱图中最低的 DCPD 峰高,或者高于校准标样谱图中最高的 DCPD 峰高,就意味着样品的
DCPD 浓度超出了所使用校准标样的校正范围。

图 4(b)为 EPDM 的标准二阶导数谱图。



1——1 690 cm^{-1} 处的双键峰。

图 4(a) EPDM 标准谱图



1——二阶导数峰高;

2——SD=0 的峰。

图 4(b) 标准二阶导数谱图

8 精密度和偏差

- 8.1 本章给出的精密度和偏差数据是按照 ISO/TR 9272 的规定,采用基本方法制样(见 4.1)得到的。这里给出了术语和其他统计计算的详细内容。
- 8.2 本章的精密度结果是按照 8.3 与 8.4 规定的特定室间试验程序,对指定材料(橡胶等)使用本试验方法进行测定时,对该方法精密度的评价。这些精密度参数不能用于接收或拒收没有证书的任何材料。这些参数适用于一些特定材料和使用本试验方法的特定检测协议。
- 8.3 本精密度采用 1 型室间试验程序。将不同水平 ENB 含量的 5 种材料(聚合物)提供给 3 个实验室。在每个实验室,在同一天或连续的两天内,完成两次重复性测试。该试验结果用来表征 ENB 质量分数。
- 8.4 为了判断同一天的重复性/不同天的重复性的合并方差是否远远大于同一天的重复性方差,事先进行了一个预分析。分析表明,同一天的重复性/不同天的重复性的合并方差并非远远大于同一天的重复性方差,说明对于本程序,连续几天内的重复性试验并不会比同一天内的重复性试验产生更大的改变。因此,由本程序生成的重复性和再现性结果适用于短期重复性试验。
- 8.5 ENB 含量测定的精密度结果在表 1 中给出(同时见表的脚注)。

本试验方法的精密度可以用下列参数表示,即用 r 与 R 或 (r) 与 (R) 的所谓“相当”值的形式表示,即用这个值判定试验结果。该相当值与表 1 中平均水平有关。在按照常规操作步骤进行试验时,对任一待测原料,其精密度水平与表 1 中所列最接近平均值的材料的 r 值和 R 值有关。

表 1 ENB 质量分数的 1 型精密度结果

材料	ENB 平均含量	S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
ENB003	0.08	0.110	0.311	— ^a	0.137	0.388	— ^a
ENB005	3.70	0.030	0.083	2.26	0.167	0.473	12.77
ENB002	4.99	0.059	0.168	3.36	0.171	0.484	9.70
ENB004	6.78	0.062	0.177	2.60	0.259	0.733	10.81
ENB001	10.92	0.066	0.186	1.70	0.404	1.143	10.47
合并值	— ^b	—	0.159	2.60	—	0.758	11.00
S_r——重复性标准偏差; S_R——再现性标准偏差; r——重复性限值,测量单位; R——再现性限值,测量单位; (r)——相对重复性,%; (R)——相对再现性,%。							
^a 对 ENB 含量非常低的情况,相对精密度无意义。 ^b 不包括 ENB003。							

- 8.6 本试验方法的重复性限 r (以质量分数表示)已经用表 1 中的相当值算出。按照标准试验方法,两次试验结果之差若大于表 1 中的 r 值(对任一相应水平),则应认作是所用试样取自不同样本总体或非等质的样本总体。
- 8.7 本试验方法的再现性已经用表 1 中的相当值算出。在两个不同实验室,按照标准试验方法,两次试验测得结果之差若大于表中的 R 值(对任一相应水平),则应认为所用试样取自不同样本总体或非等量的样本总体。
- 8.8 ENB 含量在 3.0%~11.0%(真实值)范围内时,相对重复性(r)和相对再现性(R)分别近似等于 2.6%(相对值)和 11.0%(相对值)(见表 1 的平均值)。

8.9 在试验方法术语中,偏差是平均测定值与参比(或真值)试验特性值之间的差异。因为无法通过本试验方法对试验特性值进行定义,故对本试验方法来讲参比值不存在,由此不能测定偏差。

9 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) ENB 和 DCPD 的质量分数,每次试验结果保留两位小数;
- b) 使用的模具类型;
- c) 是否使用样品穿梭器采集光谱;
- d) 分析日期。

附 录 A
(规范性附录)
水蒸气的光谱差减方法

A.1 背景

A.1.1 水蒸气和大气中可能包含的其他气体可能会对 ENB 的分析结果产生影响。即使用干燥气体(使用空气或氮气)吹扫样品室,一些残留的水蒸气仍会影响光谱的采集。使用样品穿梭器,能够交替采集单光束的样品光谱和背景(空样品室)光谱,在采集光谱过程中样品室始终关闭,按规定步骤可以大部分或全部消除水蒸气的影响。当计算样品的吸收光谱时,由于在采集样品的光谱图时已经扣除了等量的背景光谱,背景的影响可以忽略不计,因此可不参加计算。

A.1.2 这种从吸收光谱中消除背景干扰的方法不能在一台没有配置样品穿梭器的傅立叶变换红外光谱仪上使用。该仪器在加入或取出样品时必须打开样品室,而每次打开样品室都会引入不同的背景干扰。

A.1.3 幸运的是,只有水蒸气达到一定含量时,才在适用波长附近以较低吸收影响分析。因此,即使没有样品穿梭器,也可以使用与一个或多个样品谱图相对应的一个背景谱图来消除样品中水蒸气或背景光谱的影响。下面的叙述概括了这种校正方法的步骤。

A.2 水蒸气吸收光谱的获得

A.2.1 系统充分吹扫后采集单光束背景光谱(I_0),称为单光束空样品室谱图。

A.2.2 在打开又关闭样品室的盖子后(仍未加上高聚物膜片),迅速采集一个单光束谱图(I_w)。它被称为单光束水汽谱图。

A.2.3 计算水蒸气吸收光谱:

$$A_w = -\lg(I_w/I_0) \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

A.3 单光束空样品室谱图的使用

A.3.1 较为理想的是,在分析每个高聚物样品膜片之前都应该采集单光束空样品室谱图(见 A.2.1)并保存。但实际上,如果傅立叶变换红外光谱仪的操作条件稳定,在短期内(一般小于 4 h),可以反复使用一个已保存的单光束空样品室谱图。

A.3.2 当将一个高聚物样品膜片放入样品室后,宜等待一段时间以便进行反复吹扫。经过吹扫后,样品室残留的水蒸气将大为减少。按照以往的经验控制吹扫时间(最多 15 min)。

A.3.3 采集高聚物样品的单光束谱图,使用保存的单光束空样品室谱图(见 A.3.1)计算吸收光谱(A)。

A.3.4 对含水蒸气的高聚物吸收光谱进行分析。如果检测到的水蒸气峰是正峰(扫描高聚物时空气中水蒸气较大)或负峰(扫描背景时空气中水蒸气较大),就可以在计算 ENB 含量之前对该光谱进行光谱差减或光谱叠加,以消除光谱中的水蒸气峰。具体做法如下:

- a) 测量水蒸气的一条或一组吸收谱带作为计算光谱差减的基准。选择信号足够强且容易从高聚物样品吸收中消除的峰。

b) 计算高聚物光谱中该峰的高度并将它们与保存的水汽吸收光谱(见 A. 2. 3)峰高相比,以计算校正系数 S 。

c) 计算消除水蒸气影响后的光谱强度 A^* :

$$A^* = A(1 - SA_w) \dots\dots\dots (A. 2)$$

在以后的计算中,用修正吸收光谱强度(A^*)替代如 6. 2 所描述的高聚物吸收光谱强度(A)。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶 乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)
三元共聚物中 5-乙叉降冰片烯(ENB)
或双环戊二烯(DCPD)含量的测定
GB/T 21464—2008/ISO 16565:2002

*

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 1 字数 18 千字
2008年5月第一版 2008年5月第一次印刷

*

书号:155066·1-31372 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)68533533



GB/T 21464-2008