

ICS 83.040.30
G 49
备案号:23779—2008

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3072—2008

代替 HG/T 3072—1999

橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值的测定

Rubber compounding ingredients—Silica, precipitated, hydrated—
Determination of *n*-Dibutyl phthalate absorption number

2008-04-23 发布

2008-10-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D 6854—03《二氧化硅——邻苯二甲酸二丁酯吸收值的测定方法》(英文版)。

本标准根据 ASTM D 6854—03 重新起草。在资料性附录 C 中列出了本标准章条编号与 ASTM D 6854—03 章条编号的对照一览表。

考虑到我国国情,为便于使用,在采用 ASTM D 6854—03 时,本标准做了一些修改。在附录 D 中给出了技术性差异及其原因的一览表以供参考。

为了便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- a) 增加了“前言”;
- b) 增加了资料性附录 C“本标准章条编号与 ASTM D 6854—03 章条编号对照”;
- c) 增加了资料性附录 D“本标准与 ASTM D 6854—03 技术性差异及其原因”;
- d) 为了与国际接轨,规定方法 A 为仲裁方法。

本标准代替 HG/T 3072—1999《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅邻苯二甲酸二丁酯吸收值的测定》。

本标准与 HG/T 3072—1999 相比的主要变化如下:

- a) 增加了 A 法——仪器法(本版的 3~10);
- b) 增加了“恒温干燥箱”(本版的 13.2);
- c) 增加了“干燥器”(本版的 13.6);
- d) 为了增加测试结果的准确性,增加了“采集的样品需置于一个密闭的样品容器中,并使样品在试验之前达到室温”(本版的 14.2);
- e) 将“试样在测试前应在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥 1 h”修改为“试样在测试前应在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥 1.5 h”(1999 年版的 8.1 前,本版的 16.1);
- f) 将“当滴加到相当于试样吸收值的 $2/3$ 量时……”修改为“当滴加到相当于试样吸收值的 $3/4$ 量时……”(1999 年版的 8.2 前,本版的 16.3);
- g) 本标准手工法对结果的判断进行了更加详细的描述。这是为了标准使用者能统一操作,从而提高测试结果的精密度与准确度(1999 年版的 8.4,本版的 16.5);
- h) 将“结果计算”中由每克所消耗的 DBP 的量,修改为每 100 g 所消耗的量,同时增加了公式及测试结果的取值方法(1999 年版的 9,本版的 17);
- i) 将“两次测试结果之差不得超过 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ ”修改为“两次测试结果之差不得超过 $13.0 \text{ cm}^3/100\text{g}$ ”(1999 年版的 10,本版的 18);
- j) 增加了附录 A“吸油计的校准”(本版的附录 A);
- k) 增加了附录 B“恒速滴定管的校准”(本版的附录 B);
- l) 增加了附录 C“本标准章条编号与 ASTM D 6854—03 章条编号对照”(本版附录 C);
- m) 增加了附录 D“本标准与 ASTM D 6854—03 技术性差异及其原因”一览表(本版的附录 D)。

本标准附录 A、附录 B 是规范性附录,附录 C、附录 D 是资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会炭黑分技术委员会(SAC/TC35/SC5)归口。

本标准负责起草单位:中橡集团炭黑工业研究设计院、广州吉必盛科技实业有限公司、万载县辉明

HG/T 3072—2008

化工有限公司。

本标准主要起草人：聂素青、刘莉、郭勇辉、钟磊。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——HG/T 3072—1989、HG/T 3072—1999。

橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅邻苯二甲酸二丁酯吸收值的测定

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

本标准规定了用仪器法(A法)和手工法(B法)测定邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值的方法,A法为仲裁法。

本标准适用于沉淀水合二氧化硅。

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 8170 数值修约规则

HG/T 3061 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅[HG/T 3061—2008,mod ISO 5794-1:2005(E)]

HG/T 3065 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅加热减量的测定[HG/T 3065—2008,mod ISO 787/2—1981(E)]

3 原理(A法——仪器法)

用恒速滴定装置将DBP滴加到吸油计混合槽内的试样上。随着试样对DBP的吸收,混合物从自由流动的状态变成半塑体,且黏度逐渐增加。增加的黏度传递到吸油计的扭矩感应系统,当达到预设的扭矩时,试验停止。单位质量试样所吸收的DBP值即为沉淀水合二氧化硅的DBP吸收值。

4 意义和应用

DBP吸收值与含沉淀水合二氧化硅组分的橡胶的工艺和硫化特性相关。

5 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

5.1 邻苯二甲酸二丁酯, $\rho_{25^\circ\text{C}}$:(1.042~1.047)g/cm³。

5.2 沉淀水合二氧化硅,氮吸附表面积为(175±10)m²/g。

6 仪器和设备

6.1 分析天平,精度0.1mg。

6.2 恒温干燥箱,重力对流型,温度可以控制在(105±2)℃。

6.3 刮铲,非金属制,100mm。

6.4 吸油计,配备恒速滴定装置,滴速为(4.000±0.024)cm³/min。

6.5 干燥器,装有有效干燥剂。

7 采样

7.1 按 HG/T 3061 的规定进行采样¹⁾。

7.2 采集的样品需置于密闭的样品容器中,并使样品在试验之前达到室温。

8 试验条件

试验在下列条件下进行:温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(50 \pm 5)\%$,或温度 $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(65 \pm 5)\%$ 。

9 分析步骤

9.1 进行单样测试。

9.2 宜使用有热电偶控温的混合槽,混合槽的温度应保持在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。如果使用的混合槽的温度不能控制,则测试中混合槽的温度需保持在 30°C 以下,并按下述注的要求测试试样。

注:如果吸油计闲置超过 15 min,且混合槽温度不可控,则在试验开始前必须运转温热试样 10 min。保持混合槽温度的均匀性是非常重要的。两个试样测试之间最好间隔 5 min。

9.3 称取 12.5 g 试样(7.2),精确至 1 mg。

注:对于密度特别大的试样,需增加称样量。应在试验报告中注明称样量。

9.4 将称好的试样置入吸油计的混合槽中,盖好槽盖。

9.5 调整转速为 125 r/min。

9.6 把盛废弃液的容器放在滴定管下方。将大约 1 cm^3 的 DBP 液滴到废液容器中,以确保滴定管内的气体已排出。

9.7 调节滴定管读数为“0”,并将滴定管口置于混合槽盖孔上方。

9.8 同时按下“开始”按钮。仪器开始运转直到足够的扭矩,激活扭矩限制开关,吸油计停止滴定。

9.9 记录计数器显示的所消耗的 DBP 体积值。

注 1:如果用记录仪记录扭矩曲线,那么设置的 10000 扭矩极值的自动关闭无效。当记录下最大扭矩时,停止试验。同时在曲线上标出与 DBP 体积相对应的最大扭矩,并测量出最大扭矩值的高度(mm 或 in)。在最大高度的左边,确定出曲线高度的 70 %所对应的点。在 x 轴上测出这点与原点的距离,并代入下式算出 DBP 体积。

DBP 体积 = 滴定的速率 \times 距离 / 记录仪移动的速度

注 2:如果使用数据记录系统,达到预设最大扭矩值时吸油计停止,自动报出试验结果 $A(\text{cm}^3/100\text{ g})$ 。若 A 值不能直接报出,则将所消耗的 DBP 体积除以试样量再乘以 100,即为 $A(\text{cm}^3/100\text{ g})$ 值。

9.10 拆卸混合槽,用非金属制刮铲(6.3)清洁混合槽并重新安装混合槽。

9.11 称取沉淀水合二氧化硅试样(7.2) 2 g,精确至 0.1 mg,按 HG/T 3065 的规定,用恒温干燥箱(6.2)测定试样的加热减量($X, \%$)。

10 结果计算

10.1 沉淀水合二氧化硅邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值以体积分数 F 计,数值以 $10^{-5}\text{ m}^3/\text{kg}(\text{m}^3/100\text{ g})$ 表示,按公式(1)计算:

$$F = A \times \frac{100}{100 - X} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A ——100 g 试样消耗 DBP 液的体积,单位为立方厘米每 100 克($\text{cm}^3/100\text{ g}$);

X ——试样加热减量,单位为百分数($\%$)。

1) ISO 5794-1 规定用半圆形或 C 形横截面的采样管采样, HG/T 3061 根据我国国情,增加用不锈钢勺采样。

HG/T 3072—2008

10.2 计算结果保留一位小数。报告试验结果时,按报告要求或 HG/T 3061 的规定用 GB/T 8170 进行数值修约。

11 原理(B 法——手工法)

沉淀水合二氧化硅粒子的聚集程度影响其使用特性,沉淀水合二氧化硅聚集的空隙取决于粒子的聚集体积,这种空隙容积可以用沉淀水合二氧化硅所吸收的邻苯二甲酸二丁酯的体积得到。因此邻苯二甲酸二丁酯吸收值可以作为衡量沉淀水合二氧化硅聚集程度的量度。

12 试剂和材料

邻苯二甲酸二丁酯,分析纯, $\rho_{25^\circ\text{C}}$:1.042 g/cm³~1.047 g/cm³。

13 仪器和设备

13.1 微量滴定管:最小分度值为 0.02 cm³。

13.2 恒温干燥箱:重力对流型,温度可控制在 105℃±2℃之内。

13.3 分析天平:精度为 0.1 mg。

13.4 玻璃板:170 mm×140 mm×4 mm。

13.5 玻璃棒:直径 $\phi(7\sim 8)$ mm,长约 300 mm。

13.6 干燥器,装有有效干燥剂。

14 采样

14.1 按 HG/T 3061 的规定进行采样。

14.2 采集的样品需置于密闭的样品容器中,并使样品在试验之前达到室温。

15 试验条件

试验在下列条件下进行:温度(23±2)℃,相对湿度(50±5)%,或温度(27±2)℃,相对湿度(65±5)%。

16 分析步骤

16.1 按 HG/T 3065 的规定在(105±2)℃的恒温干燥箱(13.2)中,用一个合适的敞口容器将适量的沉淀水合二氧化硅试样(14.2)干燥 1.5 h,然后置于干燥器(13.6)中冷却到室温,备用。

16.2 称取干燥好的试样(16.1)1 g,精确至 1 mg。置于玻璃板上,开始以较快的速度滴加邻苯二甲酸二丁酯。

16.3 当滴加到相当于试样吸收值的 3/4 量时,用玻璃棒轻轻调和,使邻苯二甲酸二丁酯与试样浸润均匀。然后不断搅拌、滚压,使粒状试样全部破碎。

16.4 以较慢的速度继续滴加邻苯二甲酸二丁酯并不断搅拌、滚压。

16.5 当试样被邻苯二甲酸二丁酯完全浸润,玻璃棒推动混合物感觉有阻力且混合物体积明显缩小,展开时没有碎屑,并出现流畅的块状或小条状,且无干粉时停止滴加。此时可将混合物一次或分次地滚卷在玻璃棒上,即为终点。记录所消耗的邻苯二甲酸二丁酯的体积值。

注:16.2~16.5 的操作应在 5 min~7 min 内完成。

17 结果表示

17.1 沉淀水合二氧化硅邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值以体积分数 F 计,数值以 $10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}(\text{cm}^3/100 \text{ g})$ 表示,按公式(2)计算:

$$F = V \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V——1 g 试样消耗 DBP 液的体积，单位为立方厘米(cm³)。

17.2 结果计算保留一位小数，取其平均值，然后按报告要求或 HG/T 3061 的规定用 GB/T 8170 进行数值修约。

18 精密度

两次测试结果之差不得超过 13.0 cm³/100 g。

19 试验报告

试验报告包括下列项目：

- a) 试样的标识和编号；
- b) 本试验依据的标准；
- c) 试验方法(A 法或 B 法)；
- d) 试样的质量；
- e) 试验结果(A 法取单次测试结果,B 法取均值或中位数值)；
- f) 与规定分析步骤的差异；
- g) 在试验中观察到的异常现象；
- h) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)
吸油计的校准

A. 1 校准

A. 1.1 吸油计——吸油计的下列组成部件将影响仪器的校准:扭矩弹簧测力计、测力计、扭矩范围、指示器的设定点、油缓冲器(E型和H型吸油计采用的是电子缓冲)、搅拌子。每一个部件都应状态良好并通过适当的调整,校准到可靠的状态。

注:根据8次测量结果,平均粗糙度为 $2.5\ \mu\text{m}\pm 0.4\ \mu\text{m}$ ($100\ \mu\text{in}\pm 15\ \mu\text{in}$)的不锈钢混合槽是最适宜的。尽量保证粗糙度测量结果中无大于 $3.6\ \mu\text{m}$ ($140\ \mu\text{in}$)或小于 $1.5\ \mu\text{m}$ ($60\ \mu\text{in}$)的值。新购买的吸油计不锈钢槽需抛光16 h,可最大程度地减少在最初使用时由于槽面的改变对校准的影响。建议用同样方法对新更换的不锈钢槽进行抛光预处理。

A. 1.2 扭矩指示器是用于正确校准的主要部件。压力元件的测力范围通过改变报警器的切断点来调整。正确地调整扭矩指示器,能使得出的数据有良好的重现性。

A. 1.3 最大扭矩范围设置在 $10\ 000\ \text{mN}\cdot\text{m}$ (10 000 单位)扭力值。扭力限制报警最初设置在 $5\ 000\ \text{mN}\cdot\text{m}$ (5 000 单位),但是测试二氧化硅实验时有必要将这个值调低,以获得重现性好的结果。用氮吸附表面积为 $(175\pm 10)\ \text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅样品来设置扭力限制报警值,相当于试验中得到的最大扭矩值的70%,校准后,设置不再改变。

注:建议使用有记录仪或数据处理系统的吸油计。

A. 1.4 扭力感应系统所有的数字信号事先调整为3 s缓冲。

A. 1.5 应保持混合槽的表面光滑,如果更换新的混合槽,应经常监控仪器的偏差,并校准。

A. 2 恒速滴定管

滴定管的滴定速度为 $4\ \text{cm}^3/\text{min}$ 。参见附录B,详细介绍了校准检查滴定管的步骤。

附 录 B
(规范性附录)
恒速滴定管的校准

B.1 概述

恒速滴定管是整个吸油计测量系统的一部分。错误的滴定输出,将导致错误的二氧化硅 DBP 吸收值。本附录提供了检查恒速滴定管速度的方法。吸收值错误(由自动滴定管内试剂错误的输送引起)的其中一个原因是在塑料管或滴定管内进入了空气,特别是管口上部的空气。应首先检查这个故障源。

B.2 设备

B.2.1 秒表。

B.2.2 烧杯,容量 150 cm³。

B.2.3 分析天平,精度为 0.1 mg。

B.2.4 密度计。

B.3 步骤

B.3.1 在实验室温度下用密度计测量油的密度。

B.3.2 保证所有密封垫和管道状态良好。

B.3.3 用油充满滴定仪和输送管线,并保证全部空气从系统中被排除。

B.3.4 在滴定仪完全充满油的情况下,置旋塞阀于“开”的位置,滴定仪在“开”的状态下运转直到油匀速流出为止。

B.3.5 滴定仪停止运转并调置数字计数器为零。

B.3.6 将一只已称量过的 150 cm³ 的烧杯置于滴定管的出口处。

B.3.7 同时启动滴定仪和秒表。

B.3.8 2 min 之后滴定仪停止并记录数字计数器的读数。

B.3.9 称量并记录已流出的油的质量,精确至 0.1 mg。

B.3.10 再次将油注满滴定仪。

B.3.11 重复 B.3.4~B.3.10 的步骤,改变 B.3.8 中滴定的时间为 4 min 和 8 min。

B.4 检查结果的评定

B.4.1 用下述公式计算放出的油的体积 V ,以 cm³ 表示。

$$V = \frac{m}{\rho}$$

式中:

m ——输出油的质量,单位为克(g);

ρ ——油的实测密度,单位为克每立方厘米(g/cm³)。

B.4.2 恒速滴定管放出油的实际体积与计数器读数之差应满足表 B.1 的要求。

HG/T 3072—2008

表 B.1 恒速滴定管的技术条件

时间 min	滴定的油的体积与计数器读数允许差 cm ³
2	±0.05
4	±0.05
8	±0.05

附 录 C
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D 6854—03 章条编号对照

表 C.1 给出了本标准章条编号与 ASTMD 6854—03 章条编号对照一览表。

表 C.1 本标准章条编号与 ASTM D 6854—03 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ASTM 标准章条编号
前言	—
—	1.2
警告	1.3
3	3.1
5	6
6	5
—	5.2、5.3
7.2	—
—	9.1
8	—
9.1	11.1.3
9.5	9.6
9.6	9.5
10.1	10.2
10.2	—
11~18	—
19	11
附录 A	8
附录 B	附录 A
附录 C	—
附录 D	—
注：表中的章条以外的本标准其它章条编号与 ASTMD 6854—03 其它章条编号均相同且内容一致。	

附 录 D
(资料性附录)

本标准与 ASTM D 6854—03 技术性差异及其原因

表 D.1 给出了本标准与 ASTM D 6854—03 技术性差异及其原因的一览表。

表 D.1 本标准与 ASTM D 6854—03 技术性差异及其原因

本标准章条编号	技术性差异	原因
封面	对标准名称进行了修改	根据统一标准名称的要求
前言	删除 ISO 前言,增加本标准前言	因国际标准前言不适合我国国家标准格式要求
1	增加了“手工法(B法)测定邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值的方法”	以适合我国国情
—	删除了“本标准数值表示采用 SI 单位”的描述 (ASTMD 6854—03 的 1.2)	本标准所采用的均为 SI 单位
2	引用了与 ASTMD 6854—03 标准中 2 所引用的 D 1799、D 1900、D 2414 无对应关系的我国标准	以适合我国国情
6.2	本标准 A 法干燥样品未采用 ASTMD 6854—03 的 5.4 提出的(125±1)℃,而采用了(105±2)℃	因为此规定与步骤中测定加热减量所规定的温度 105℃相矛盾
—	删除了 ASTMD 6854—03 “仪器”中 5.2、5.3、9.1 “筛网的规定”以及“步骤”中的操作“将一定数量的试样(足以进行双份样进行测试的量)通过 35 目(500 μm)的筛,以备用”	因为“沉淀水合二氧化硅”是一种细微具有活性的二氧化硅粒子,纯度高,样品无须经过筛处理
7.1	规定用半圆形或 C 形横截面的采样管或不锈钢勺采样	以适合我国国情
7.2	增加了“采集的样品需置于一个密闭的样品容器中,并使样品在试验之前达到室温”	增加测试结果的准确性
8	增加了“实验条件”的规定	避免“温度与湿度”对测试结果的影响
9.2	将 ASTMD 6854—03 步骤中 9.2 所规定的精密度 0.01 g,修改为本标准的 1 mg	为了提高测试结果的准确性
9.3	将 ASTMD 6854—03 的 9.3 所规定的室温(23±5)℃修改为(23±2)℃	由于温度对测试结果影响较大
9.9 注 2 的第 2 句	增加了“若 A 值不能直接报出,则将所消耗的 DBP 体积除以试样量再乘以 100,即为 A (cm ³ /100 g)值”	增加可操作性
10	将 ASTMD 6854—03 中 10.2 的公式进行了修改	因自动报出的试验结果已将 12.5 g 的质量转化成 100 g 的吸收值
10.2	增加了测试结果的取值方法	为了结果取值的规范化
11~18	增加了 B 法	以适合我国国情
—	删除了 ASTMD 6854—03 第 12 章“关键词”	使本标准结构更加合理