

# 丁基橡胶/三元乙丙橡胶共混物芥子气防护时间测试标准物质的制备及均匀性和稳定性研究

杨子芹,温晓红,杨光,丁松涛,王春宇,杨小兵

(国民核生化灾害防护国家重点实验室,北京 100191)

**摘要:**采用丁基橡胶(IIR)和三元乙丙橡胶(EPDM)共混硫化制备芥子气防护时间测试标准物质,并研究其均匀性和稳定性。通过配方设计和制备工艺的优化获得芥子气防护时间为130 min左右的IIR/EPDM共混物胶片。方差分析和线性拟合结果显示所制样品的均匀性优异,12个月内特性值的稳定性良好,可以用作芥子气防护时间测试标准物质。

**关键词:**丁基橡胶;三元乙丙橡胶;共混物;标准物质;芥子气;均匀性;稳定性

**中图分类号:**TQ333.4/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)12-0756-03

标准物质是一种已经充分确定了其一个或多个特性值的物质或材料。作为分析测量中的“量具”,标准物质在检定和校准测量仪器、评价分析测试方法、测试过程质量控制和确定材料特性量值等方面起着不可或缺的重要作用<sup>[1-3]</sup>。

在对个体防护装备的防护能力评价中,防护材料对芥子气的防护性能是重要指标之一。在防护材料芥子气防护性能的测试中,如果不采用标准物质作为质量控制手段,就容易导致不同实验室和不同时间的测试结果存在较大差异,数据的可信度和可比性较低,给防护装备的研制和生产带来了很大的困扰。

本工作以丁基橡胶(IIR)和三元乙丙橡胶(EPDM)共混制备芥子气防护时间测试标准物质,并按照标准要求<sup>[4-6]</sup>进行均匀性和稳定性研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

IIR,牌号Polysar 301,门尼粘度[ML(1+8)125℃]为51,德国朗盛公司产品;EPDM,牌号Esprene 301,DCPD型,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为55,日本住友化学公司产品;纳米氧化锌,荣成恒力纳米材料有限公司产品;气相法白炭黑,山

西天一纳米材料科技有限公司产品;芥子气,纯度97%,防化研究院提供。

### 1.2 试验设备

XLSOB-160型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;P3555C2型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XLB-O 350×350型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;SPX-80型恒温箱,宁波江南仪器厂产品。

### 1.3 标准物质配方

IIR/EPDM 100,白炭黑 10,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4426 1,防老剂DLTP 0.5,硫磺 1.5,促进剂TMTD 1.5,促进剂M 0.5。

### 1.4 模具

模具采用高碳钢加工而成(如图1所示),样品槽深为0.4 mm,偏差不大于0.01 mm,直径为120 mm,抛光处理。为了使多余胶料及时流到导胶槽,保证制备的共混胶样片厚度均匀性,导气槽设计为连通样品槽和导胶槽。

### 1.5 制备工艺

将不同配比的IIR和EPDM在两辊开炼机上充



图1 IIR/EPDM混合试样制作模具

**作者简介:**杨子芹(1973—),女,河北邯郸人,国民核生化灾害防护国家重点实验室助理研究员,博士,主要从事特种防护材料研究工作。

分混炼均匀。然后通过割刀混炼加料先后加入氧化锌、硬脂酸、促进剂和防老剂,打10个三角包,最后加入硫黄,打10个三角包,薄通下片。得到的共混胶采用盘式硫化仪在160 °C下测试硫化特性和正硫化时间,然后在160 °C下按正硫化时间在平板硫化机上硫化出片。

### 1.6 均匀性和稳定性测试

样品芥子气防护时间均匀性和稳定性采用 GJB 535—1988<sup>[7]</sup>进行测试。测试步骤:将试样和刚果红-氯胺指示纸夹在专用夹具中,于36 °C恒温箱中预热20 min后,取出布毒,滴加32 μL芥子气1滴,记录时间。然后盖上玻璃片,再盖上盖子,拧紧放入36 °C恒温箱中进行测试。监测指示纸变色时间,以刚果红-氯胺指示纸由红变蓝作为芥子气透过判据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品制备影响因素

#### 2.1.1 硫化压力

共混物胶片厚度对芥子气防护时间有直接影响,因此控制胶片厚度的均匀性至关重要。硫化压力分别为10和15 MPa时,共混胶片厚度的相对偏差分别为2.75%和1.65%,可见较高的硫化压力可提高胶片厚度的均匀性。

#### 2.1.2 填胶量

填胶量分别为7,6,5.5和5 g时,胶片厚度分别为0.49,0.46,0.42和0.42 mm。可见,随着填胶量的减小,胶片厚度随之减小,从所制样品厚度均匀性来看,填胶量较小时所制样品厚度较均匀,由于理论计算填胶量为4.5 g,如果填胶量太小,易造成样品缺胶,因此填胶量以5.5 g为宜。

#### 2.1.3 IIR/EPDM配比

IIR和EPDM都是非极性橡胶,两种橡胶的相容性很好。IIR具有优异的气液阻隔性能,而

EPDM的阻隔性较差,选用IIR和EPDM按不同比例共混可以制备不同防护时间的样品。IIR/EPDM并用比分别为50/50,55/45,60/40,70/30,75/25,80/20,85/15,90/10和100/0时,芥子气防护时间分别为100,131,186,214,286,307,370,411和521 min。可见,随着IIR用量的增大,共混胶样品的芥子气防护时间延长。由于隔绝式防护装备(防毒衣、防毒手套等)要求所用防护材料对芥子气防护时间至少应达到130 min以上,因此确定IIR/EPDM配比为55/45。

### 2.2 均匀性

为了检验样品的均匀性,根据国家计量技术规范JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》的有关规定,按照样本量小于200个、抽样量不少于11个的原则,在50个所制样品中随机抽取11个,然后在每个样品中取3个直径为50 mm的圆形样片,根据GJB 535—1988方法进行芥子气防护时间的测试,用方差分析法进行均匀性判断。

样品均匀性测试结果见表1,数据统计如下。

组间平方和( $Q_1$ ):

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 142.4$$

组内平方和( $Q_2$ ):

$$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 180.0$$

自由度:

$$v_1 = m - 1 = 10 \quad v_2 = N - m = 22$$

$$S_1^2 = \frac{Q_1}{v_1} = 14.24 \quad S_2^2 = \frac{Q_2}{v_2} = 8.18$$

$$F = \frac{Q_1/v_1}{Q_2/v_2} = 1.74$$

式中, $\bar{x}_i$ 为每个样品测定结果的平均值, $\bar{\bar{x}}$ 为所有样品测试结果的总平均值, $m$ 为样品数量, $N$ 为总测定次数。

查表 $F_{0.05}(10, 22) = 3.26$ ,因为 $F < F_{0.05}(10,$

表1 样品芥子气防护时间均匀性测试结果

项 目	样品编号											min
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
第1次测试结果	132.0	135.0	130.0	129.0	131.0	130.0	133.0	132.0	125.0	135.0	140.0	
第2次测试结果	130.0	133.0	135.0	129.0	130.0	130.0	135.0	132.0	133.0	129.0	131.0	
第3次测试结果	130.0	135.0	130.0	125.0	135.0	130.0	130.0	132.0	125.0	129.0	131.0	
$\bar{x}_i$	130.7	134.3	131.7	127.7	132.0	130.0	132.7	132.0	127.7	131.0	134.0	
$\bar{x} - \bar{\bar{x}}$	-0.6	3.0	0.4	-3.6	0.7	-1.3	1.4	0.7	-3.6	-0.3	2.7	

22),说明所制样品是均匀的。

### 2.3 稳定性

不透气防护材料标准物质因为在配方中加入了耐空气和紫外线老化的防老剂4426和DLTP,其在干燥、常温和避光等环境条件下稳定性较好。对不透气防护材料标准物质的长期稳定性考察按照时间间隔前密后疏的抽样原则,分别按照下列时间抽样:1天、1月、2月、3月、4月、6月、8月、10月、12月。随机抽样,每个试样截取2个试片采用指示纸法进行测试,结果见表2。参照GB/T 15000.3—

2008和ISO Guide 35—2006中推荐的对长期稳定性趋势分析的统计方法,以时间为 $x$ 轴,以 $\bar{y}_i$ 为 $y$ 轴,拟合成一条直线,则斜率( $b_1$ )的估计值为

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{1.8}{139} = 0.01295$$

式中, $\bar{y} = 130.2$ , $\bar{x} = 5$ 。

截距( $b_0$ )的估计值由下式计算:

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} = 130.2 - (0.01295 \times 5) = 130.1$$

直线的标准偏差( $S^2$ )可由下式计算:

表2 样品长期稳定性测试结果

项 目	时间/月								
	0 <sup>1)</sup>	1	2	3	4	6	8	10	12
第1次测试结果	132.0	129.0	130.0	130.0	135.0	130.0	129.0	134.0	130.0
第2次测试结果	130.0	129.0	126.0	132.0	131.0	134.0	125.0	128.0	130.0
平均值	131.0	129.0	128.0	131.0	133.0	132.0	127.0	131.0	130.0
标准偏差	1.4	0	2.8	1.4	2.8	2.8	2.8	4.2	0

注:1)时间为1天。

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n - 2} = \frac{33.08}{7} = 4.73$$

取其平方根 $s=2.17$ ,斜率 $b_1$ 的标准偏差 $[S(b_1)]$ 用下式计算:

$$S(b_1) = \frac{S}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{2.17}{\sqrt{139}} = 0.184$$

查表得到 $t$ 分布的临界值 $t_{0.05}(7)=2.37$ , $t_{0.05}(7) \cdot S(b_1)=0.436$ ,由于 $|b_1| < t_{0.05}(7) \cdot S(b_1)$ ,因此斜率是不显著的,因而试验中未观测到不稳定性。

### 3 结论

采用IIR和EPDM共混硫化制备了芥子气防护时间测试标准物质,通过配方设计和制备工艺的优化获得了芥子气防护时间为130 min左右的IIR/EPDM共混物样品。采用指示纸法对所制样品的芥子气防护时间进行了测试,方差分析法

对所制样品芥子气防护时间均匀性的统计结果显示样品的均匀性优异,线性拟合对所制样品长期稳定性趋势分析显示样品在12个月内稳定性良好,可以用作芥子气防护时间测试标准物质。

### 参考文献:

- [1] 全浩,韩永志.标准物质及其应用技术[M].北京:中国标准出版社,2003.
- [2] 国家标准物质管理委员会.标准物质定值原则和统计学原理[M].北京:中国质检出版社,2011.
- [3] ISO Guide 33:2002,Uses of Certified Reference Materials[S].
- [4] JJG 1006—1994,一级标准物质[S].
- [5] GB/T 15000.3—2008,标准样品工作导则(3)标准样品定值的一般原则和统计方法[S].
- [6] ISO Guide 35:2006,Reference Materials—General and Statistical Principles for Certification[S].
- [7] GJB 535—1988,隔绝式防毒衣材料对芥子气(液-气)防毒时间的测定方法[S].

收稿日期:2016-06-30

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告