

---

---

**Каучук. Определение 5-этилиденнорборнена (ENB) или дициклопентадиена (DCPD) в тройном этиленпропиленовом каучуке с диеновым сомономером (EPDM)**

*Rubber — Determination of 5-ethylidenenorbornene (ENB) or dicyclopentadiene (DCPD) in ethylene-propylene-diene (EPDM) terpolymers*

iTeh STANDARDS  
(standards.iteh.ai)

ISO 16565:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fb551fdd-e931-4240-a9e6-3adc73af944b/iso-16565-2008>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R (Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO

---

---



Ссылочный номер  
ISO 16565:2008(R)

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 16565:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fb551fdd-e931-4240-a9e6-3adc73af944b/iso-16565-2008>



**ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ**

© ISO 2008

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax + 41 22 734 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)

Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Опубликовано в Швейцарии

**Содержание**

Страница

Предисловие .....	iv
1 Область применения .....	1
2 Принцип .....	1
3 Аппаратура.....	1
4 Подготовка образца для испытания.....	2
5 Получение спектров.....	3
6 Калибровка спектрофотометра .....	4
7 Определение диенов .....	4
8 Прецизионность и систематическая погрешность .....	8
9 Протокол испытания.....	10
Приложение А (нормативное) Процедура вычитания спектра водяного пара.....	11
Библиография.....	13

iteh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 16565:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fb551fdd-e931-4240-a9e6-3adc73af944b/iso-16565-2008>

## Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) представляет собой всемирную федерацию, состоящую из национальных органов по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов обычно ведется Техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в теме, для решения которой образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Части 2 Директив ISO/IEC.

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые Техническими комитетами, направляются комитетам-членам на голосование. Для их опубликования в качестве международных стандартов требуется одобрение не менее 75 % комитетов-членов, участвовавших в голосовании.

Внимание обращается на тот факт, что отдельные элементы данного документа могут составлять предмет патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию каких-либо или всех подобных патентных прав.

ISO 16565 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 45, *Каучук и резиновые изделия*, Подкомитетом SC 2, *Испытания и анализ*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 16965:2002), которое прошло незначительный технический пересмотр. Основные изменения касаются исправлений к осям Y на Рисунках 1 - 3 и к осям X и Y на Рисунке 4.

# Каучук. Определение 5-этилиденнорборнен (ENB) или дициклопептадиен (DCPD) в тройном этиленпропиленовом каучуке с диеновым сомономером (EPDM)

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ** — Лица, пользующиеся данным документом, должны быть знакомы с обычной работой в лаборатории. Данный стандарт не ставит цели рассмотреть все проблемы безопасности, связанные с его применением. Пользователю данного стандарта вменяется в обязанность установление соответствующих мер предосторожности и охраны здоровья и определение пригодности нормативных ограничений перед его применением.

## 1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает методы, которые используют для определения содержания 5-этилиденнорборнена (ENB) или дициклопептадиена (DCPD) в тройных этиленпропиленовых каучуках с диеновым сомономером (EPDM) в диапазоне от 0,1 % до 15 %.

ENB и DCPD являются диенами, введенными в этиленпропиленовые каучуки для создания специальных отверждающих свойств. Поскольку в определении содержания диенов важна высокая точность, используется метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR).

**ПРИМЕЧАНИЕ** Методы определения массовой доли ENB и массовой доли DCPD отличаются только расположением рассматриваемого пика в ИК-спектре (IR).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fb551fdd-e931-4240-a9e6-3adc73af944b/iso-16565-2008>

## 2 Принцип

Образец для испытания получают формованием между двух листов из алюминия или майлара, покрытого ПТФЭ. Содержание ENB определяют по поглощению в инфракрасной области спектра при длине волны от  $1681\text{ см}^{-1}$  до  $1690\text{ см}^{-1}$ , что является критерием двойной связи в экзоциклическом соединении ENB. Содержание DCPD по поглощению в инфракрасной области спектра при длине волны от  $1605\text{ см}^{-1}$  до  $1610\text{ см}^{-1}$ , что является критерием двойной связи в моноциклическом соединении DCPD.

Вторую производную оптической плотности (спектральной поглощательной способности) рассчитывают и соотносят с внутренним стандартом. Для ENB, результирующий пик второй производной вблизи  $1690\text{ см}^{-1}$  соотносится с массовой долей ENB путем калибровки прибора по известным стандартам EPDM. Для DCPD, результирующий пик второй производной вблизи  $1610\text{ см}^{-1}$  соотносится с массовой долей DCPD аналогичным образом.

В случае маслонаполненных полимеров масло необходимо экстрагировать до определения содержания диенов.

## 3 Аппаратура

**3.1 Пресс вырубного типа**, обеспечивающий сжатие пленок при температуре  $150\text{ °C}$  и давлении 10 МПа.

**3.2 Пресс-форма**

**3.2.1** Изначально использовали пресс-формы, изготовленные из полосной нержавеющей стали толщиной 400 мкм, с таким разъемом, чтобы получить образец подходящего размера для держателя

образца, описанного 3.4 (2 см на 2 см). Пресс-форма должна иметь такие же размеры, как плиты пресса.

**3.2.2** Альтернативно можно использовать пресс-форму с более тонкими плитами. Однако это может значительно повлиять на прецизионность при низких уровня содержания диенов. Прецизионность метода должна определяться при использовании тонких пленок. Например, фольга из нержавеющей стали толщиной 127 мкм с разъемом размерами 15 мм на 35 мм может быть использована для одновременного определения этилена и диена.

**3.2.3** Для жидких EPDM, между соляными плитами (NaBr, NaCl) в качестве разделителя используют кольцевую прокладку наружным диаметром 22 мм и внутренним диаметром 16 мм толщиной 400 мкм, чтобы установить фиксированную длину оптического пути. Такой разделитель имеет размеры, чтобы покрыть только наружный край соляных плит.

**3.3 Листы алюминиевые для форм с покрытием ПТФЭ**, тип А, толщина 36 мкм, или **silicone release sheeting**.

**3.4 Держатели для пленочных образцов:** Пленки могут быть сформованы, обрезаны и перенесены в держатель. Идеальными являются магнитные держатели. Альтернативно можно использовать специальную форму, размеры которой подходят к отделению для образцов спектрофотометра с соответствующим разъемом, чтобы можно было держать пленку, не извлекая ее из формы после прессования. Стандартные соляные опорные плиты используют для жидких образцов, приготовленных между соляными плитами.

**3.5 Спектрофотометр для ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье**, обеспечивающий измерение оптической плотности (спектральной поглощательной способности) в диапазоне от  $4\,000\text{ см}^{-1}$  до  $600\text{ см}^{-1}$  с нормированным коэффициентом пропускания (точность)  $\pm 1\%$  Т или выше. Прибор должен обеспечивать спектральное разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ . Необходимо использовать дейтерированный триглицинсульфатный (DTGS) или, в качестве альтернативы, ртутно-кадмиево-теллуrowый детектор (MCT).

ПРИМЕЧАНИЕ Технические условия для оценки анализа инфракрасных спектров приведены в ссылке [1].

Прибор должен обеспечивать сложение, усреднение и вычитание спектров. В описанном методе вода является первичным источником интерференции. Также для получения самой высокой прецизионности требуются методы, физический и электронный, чтобы свести к минимуму уровень влажности и колебания влажности. Предпочтительным методом является использование прибора, обеспеченного продувкой сухим газом и челноком для образца, что позволяет поочередно и неоднократно снимать спектры образца и фона (см. Раздел 5). Альтернативно, в случае отсутствия челнока для образца, удовлетворительные результаты можно получить путем продувания отделения для образца сухим азотом. Высокая прецизионность данных, полученных на стандартных образцах при калибровке, является показателем адекватной продувки. Если влияние влажности не устранено продувкой, можно использовать вычитание спектра водяного пара. В приложении А описана процедура дальнейшего развития данного метода.

## 4 Подготовка образца для испытания

### 4.1 Основной метод

Помещают  $0,20\text{ г} \pm 0,05\text{ г}$  материала для анализа между двумя листами (см. 3.3) в пресс-форме (см. 3.2.1). Помещают форму между плитами пресса, нагреваемого до температуры  $125\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  и прикладывают давление 4 МПа в течение  $60\text{ с} \pm 10\text{ с}$ .

Если материал имеет высокую вязкость, форму можно нагреть до температуры  $175\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ .

Охлаждают материал до комнатной температуры. Вырезают кусок пленки размером 15 мм на 50 мм. Отсоединяют образец от листов (см. 3.3) и помещают его на окошко отделения для образца в спектрофотометре.

#### 4.2 Альтернативный метод

Если используется пресс-форма меньшей толщины, описанная в 3.2.2, помещают небольшую массу материала (0,04 г - 0,06 г) для анализа в разъем формы между двумя листами (см. 3.3) и прессуют как в 4.1. Извлекают форму из пресса, переворачивают и снова прессуют. Затем извлекают форму из пресса и дают ей остыть до окружающей температуры. После охлаждения тщательно отсоединяют листы (см. 3.3), так чтобы образец пленки оставался в форме.

#### 4.3 Альтернативный метод для подготовки жидкой полимерной пленки

Помещают прокладку (см. 3.2.3) на соляную плиту. В середину прокладки помещают небольшое количество (примерно 0,3 г) жидкого полимера EPDM для анализа, полностью заполняя отверстие в кольцевой прокладке. Вторую соляную плиту помещают поверх заполненной прокладки. Осторожно помещают груз массой 1 кг поверх сборки соляная плита/прокладка и выдерживают в течение 2 мин - 3 мин. (В случае вязких образцов может потребоваться нагревание образца перед прессованием.) Снимают груз массой 1 кг и, если необходимо, дают остыть. Убирают избыток материала, который может выдавиться из сборки. Держат сборку на свету и проверяют на наличие и/или пустоты. Если имеются подобные дефекты, повторяют приготовление образца, взяв большее количество материала.

## 5 Получение спектров

### 5.1 С использованием челнока для образца

5.1.1 Параметры для снятия спектров должны быть следующими:

— разрешение: 2 см<sup>-1</sup>;

— сканирование/время сканирования: общее время сканирования, разделение между изображением спектра и спектром фона, примерно 90 с.

5.1.2 Помещают испытуемый образец в отделение для образца, продувают и дают время на установление параметров, в порядке очереди, снимают спектры светового пучка образца и пустого отделения для образца. Необходимо выполнить восемь заходов челнока (снятие показания образца – 8 раз и пустого отделения – 8 раз), осуществляя в каждом положении по 4 сканирования.

5.1.3 Рассчитывают спектры поглощения испытуемого образца как минус  $\log_{10}$  отношения суммарных спектров светового пучка образца к спектрам пустого отделения для образца:

$$A = -\log_{10}(P/P_0)$$

где

$A$  оптическая плотность образца при заданной длине волны;

$P_0$  интенсивность светового пучка, проходящего через пустое отделение для образца при данной длине волны;

$P$  интенсивность светового пучка, проходящего через испытуемый образец при данной длине волны.

## 5.2 Без использования челнока для образца

5.2.1 Параметры для снятия спектров должны быть следующими:

- разрешение: 2 см<sup>-1</sup>;
- сканирование/время сканирования: сканирование фона: 32 сканирования, общее время 120 с; сканирование образца: 32 сканирования, общее время 120 с.

5.2.2 Создают сухую атмосферу в отделении для образца и снимают спектры в отсутствие в этом отделении испытуемого образца.

5.2.3 Помещают испытуемый образец в отделение для образца и снова воссоздают сухую атмосферу внутри отделения. Снимают спектры single-beam образца и рассчитывают спектр поглощения в соответствии с 5.1.3.

## 6 Калибровка спектрофотометра

6.1 Получают серию стандартных образцов с известным содержанием диенов в диапазоне от 0 % до 10 %. Калибровку можно выполнять на базе вторичных стандартов, аттестованных другими лабораториями с использованием данного метода или, чаще, на базе первичных стандартов, содержание диенов в которых хорошо известно. Первичные стандарты могут быть введены с использованием протонного ядерного магнитного резонанса (<sup>1</sup>H-NMR (ЯМР)) наряду с другими технологиями. Калибровочные стандарты calibration standards<sup>1)</sup> ENB, применявшиеся при разработке данного метода, были определены путем комбинации показателя преломления и H-NMR (с использованием образцов, растворенных в дейтерированном о-дихлорбензоле при температуре 120 °C; назначение стандартов ENB было основано исключительно на экзоциклических олефиновых протонах ENB). Стандарты DCPD<sup>1)</sup> были определены только с использованием H-NMR с использованием экзоциклических олефиновых протонов DCPD. Использование четырех стандартов (сополимеров) на уровнях 2 %, 5 % и 10 % является рекомендованным минимумом.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fb551fdd-e931-4240-a9e6-3adc73af944b/iso->

6.2 Использование процедуры, описанной в Разделе 5, требует не менее пяти спектров поглощения для каждого калибровочного стандарта, описанного в 6.1. Несколько повторов на отдельных образцах каждого стандарта можно усреднить, чтобы повысить точность калибровки.

6.3 С помощью процедуры, описанной в Разделе 7, рассчитывают соотношение высоты диенового пика второй производной к размеру внутренней толщины для каждого требуемого спектра.

6.4 Рассчитывают линейную калибровочную кривую (отношение диенового пика к назначенным значениям стандартов как массовая доля диена в процентах) путем вычисления наклона и отсекаемого отрезка, используя стандартный метод наименьших квадратов линейно-регрессионного анализа.

## 7 Определение диенов

### 7.1 Подготовка

Готовят образец-пленку в соответствии с Разделом 5.

---

1) Единственным источником поставки стандартов ENB является Exxon Chemical Polymer Laboratories, PO Box 5200, Baytown, TX 77522, USA. В отношении стандартов DCPD единственным источником поставки является Uniroyal Chemical Company, World Headquarters, Chemical Characterization Laboratory, Benson Road, Middlebury, CT 06749, USA.



## 7.2 отдельный спектр поглощения

Снимают отдельный спектр поглощения в соответствии с процедурой, описанной в Разделе 6.

## 7.3 Определение толщины пленки

**7.3.1** Нормализуют спектр путем приведения самой нижней точки спектра к нулю (т.е. определяют минимальную оптическую плотность (спектральную поглощательную способность) в спектре и смещение спектра, чтобы привести минимальную оптическую плотность к нулю).

**7.3.2** Чтобы определить толщину пленки автоматически, вычитают оптическую плотность при длине волны  $2750\text{ см}^{-1}$  из оптической плотности при длине волны  $2703\text{ см}^{-1}$ . Если результат положительный, образец относят в группу 1. В противном случае образец относится к группе 2 (см. Рисунок 1).

**Группа 1:** Размер толщины представляет собой чистую разность оптических плотностей при длине волны  $2708\text{ см}^{-1}$  (изооптическая точка) и при  $2450\text{ см}^{-1}$  (опорная точка) (см. Рисунок 2).

**Группа 2:** Размер толщины представляет собой чистую разность оптических плотностей при длине волны  $2668\text{ см}^{-1}$  (изооптическая точка) и при  $2450\text{ см}^{-1}$  (опорная точка) (см. Рисунок 3).

## 7.4 Определение содержания диена

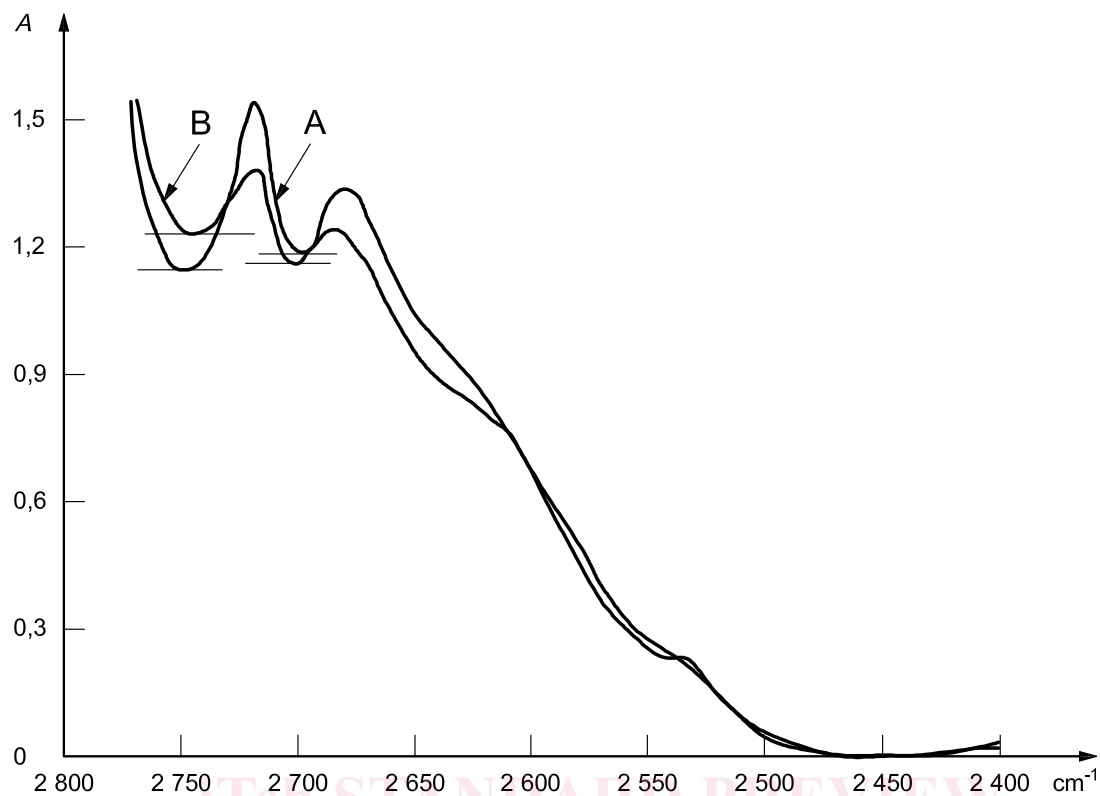
**7.4.1** Нормализуют общий спектр к одной единице оптической плотности (OD) путем умножения общего спектра на  $1/A$ , где  $A$  чистая поглощательная способность при заданной толщине.

**7.4.2** Рассчитывают содержание ENB как массовую долю в процентах:

$$\text{Высота пика} = A_{1681} - (0,75A_{1688} + 0,25A_{1689})$$

Это считается высотой пика ENB. Рисунок 4 иллюстрирует типичный спектр второй производной для EPDM.

Используют метод калибровки, описанный в Разделе 6, чтобы вычислить массовую долю ENB для образца, пользуясь только интерполяцией (а не экстраполяцией). Если высота пика ENB меньше высоты пика ENB стандарта с самым низким, или выше высоты пика ENB стандарта с самым высоким содержанием ENB, то сообщают содержание ENB как выходящее за пределы диапазона использованных калибровочных стандартов.



If  $A_{\text{Point A}} - A_{\text{Point B}} > 0$ , образец принадлежит к группе 1

If  $A_{\text{Point A}} - A_{\text{Point B}} < 0$ , образец принадлежит к группе 2

Рисунок 1 — Измерение толщины с помощью FT-IR— Определение группы

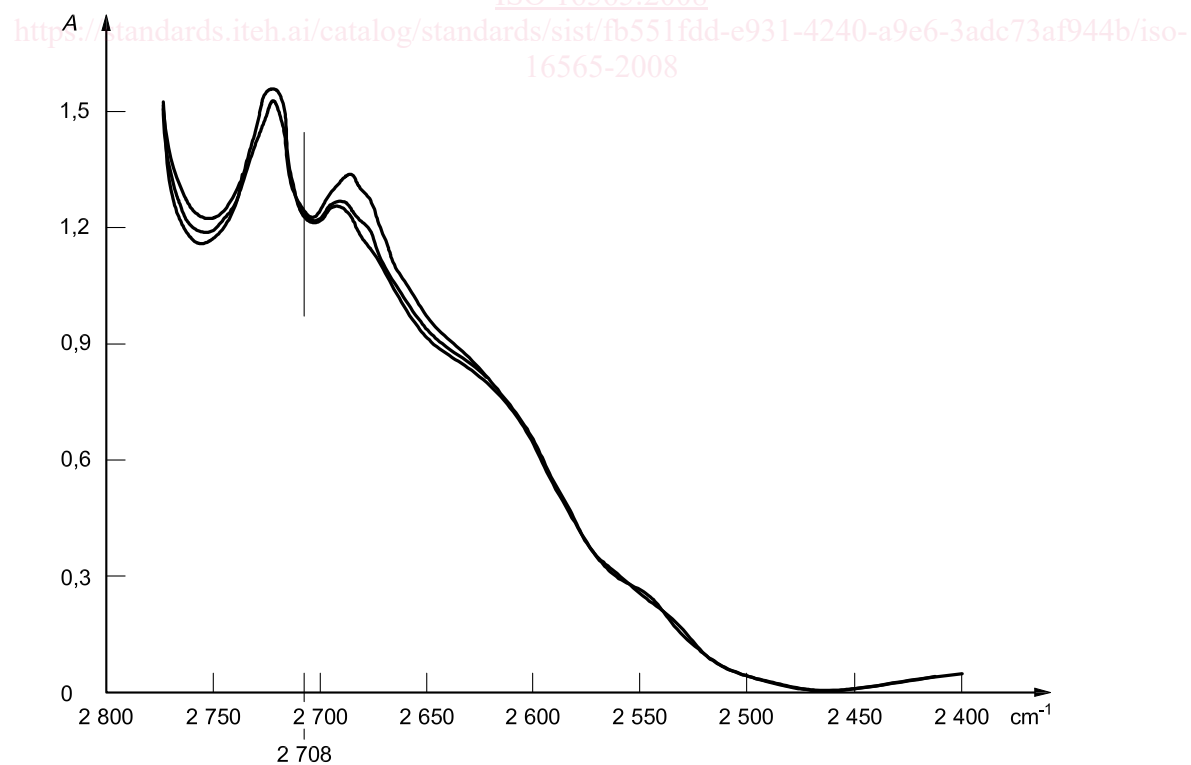


Рисунок 2 — Определение толщины посредством FT-IR — Группа 1