1987:28

ARKIVEX
BIBLIOTEKET

Karin Nilsson
Göran Spetz
Stefan Öman

JÄMFÖRANDE PROVNING GUMMIMATERIAL DEL 5

BESTÄMNING AV VULKKURVA ISO 3417

POLYMERTEKNIK
Teknisk rapport
SP-RAPP 1987:28

KARIN NILSSON
GÖRAN SPETZ
STEFAN ÖMAN

JÄMFÖRANDE PROVNING GUMMIMATERIAL DEL 5

BESTÄMNING AV VULKKURVA ISO 3417

4223G

Comparative Testing, Rubber Materials
Determination of cure characteristies, ISO 3417

ABSTRACT

This project of interlaboratory tests, was started in 1982 by the Polymer Laboratory at The Swedish National Testing Institute.

The objective of the project is to investigate the precision of the most common rubber test methods, i. e. to determine the reproducibility (between labs) and the repeatability (within labs) of the test methods.

As a guide for the project, the technical report ISO/TR 9272, prepared by ISO TC 45 Rubber and Rubber products has been used.

This report, part 5, presents the results from an interlaboratory test according to ISO 3417 "Determination of cure rate by the shearing disk method". The report contains the results for six Swedish laboratories, which participated in an ISO ITP program organised by USA during 1985.

The results for the six laboratories are shown in the table below. The table shows the deviations from the meanvalue, within and between the laboratories.

	Repeatability (within labs)	Reproducibility (between labs)
M_l	0,11 dNm	2,07 dNm
M_{HF}	0,62 dNm	3,21 dNm
t_{s1}	0,28 min	1,73 min
t_c50	0,30 min	2,38 min
t_c90	1,38 min	4.40 min

The project will continue, and interlaboratory tests of tensile, tear and elongation set are planned during 1986/87.

4223G

KEYWORDS.

Rubber, testing, Interlaboratory test,
Reproduceability.

Part 1 Comparative Testing, Rubber materials, Hardness according to SIS 16 22 02 IRHD and ASTM D 2240 Shore SP-Rapp 1985:09.

Part 2 Comparative Testing, Rubber materials, Determination of ozon cracking, according to SIS 16 22 10, SP-Rapp 1985:40.

Part 3 Comparative Testing, Rubber materials, Determination of compression set, according to SIS 16 22 04, SP-Rapp 1985:41.

Part 4 Comparative Testing, Rubber materials, Brittleness point according to SIS 16 22 11, TR-test according to SIS 16 22 21, SP-Rapp 1985:39.

TEKNISK RAPPORT SP-RAPP 1987:28
ISBN 91-7848-069-8
ISSN 0280-2503 Statens provningsanstalt
Borås 1987

4220G

INNEHÅLL

1	BAKGRUND	1
2	MÅLSÄTTNING	3
3	SAMMANFATTNING AV RESULTAT	4
4	UNDERSÖKNINGENS UTFÖRANDE	5
4.1	Provning	
4.2	Provningsutrustning	
5	RESULTAT	6
5.1	Tabell; Standardavvikelse, reproducerbarhet	
5.2	Diagram; Variationer dag 1 och 2	
6	INVERKAN PÅ RESULTATET	11
7	REFERENSER	12
Bilaga 1	Tabeller; Sammanställning av enskilda värden	

3059G

1 BAKGRUND

Sedan slutet av 1970-talet har vid Statens provningsanstalt, polymerteknik, förts en interndiskussion om betydelsen av interlaboratorietester.

Meningen med ett interlaboratorietest är att få en uppfattning om en metods onoggrannhet, dvs repeterbarhet (spridningen i resultaten inom ett laboratorium) och reproducerbarhet (spridningen i resultaten mellan laboratorier).

Det hela har "legat i tiden" och i januari 1984 kom ISO/TC-45 med en handledning för ISO 5725-81 "Precision of Test Methods - Determination of Reproducibility by Interlaboratory Tests".

ISO 5725-81 är en beskrivning av hur man går till väga för att bestämma repeterbarhet och reproducerbarhet genom interlaboratorietester.

Handledningen från ISO/TC-45 är ett förtydligande av ISO 5725--81 och innehåller praktiska anvisningar och exempel som är särskilt anpassade för gummiprovningar. Den har under 1986 publicerats som en teknisk rapport ISO/TR 9272.

Då våra sonderingar externt visat att det finns ett stort intresse för interlaboratorietester började vi under 1982 med förberedelserna för dem. Vi skickade ut en förfrågan till ca 30 laboratorier om de var intresserade av att deltaga och i så fall vilka standardiserade gummiprovningsmetoder som var aktuella. Intresset var stort och inklusive Statens provningsanstalt anmälde sig 21 laboratorier till deltagande i provningsprogrammet.

3059G

Som femte testmetod valdes bestämning av vulktid med hjälp av vulk-kurva enl ISO 3417.

Tidigare har följande metoder undersökts:

Del 1 Jämförande provning - Gummimaterial

Hårdhet enligt SIS 16 22 02 IRHD, ASTM D 2240 Shore, SP-Rapp 1985:09.

Del 2 Jämförande provning - Gummimaterial

Bestämning av inverkan av ozon enligt SIS 16 22 02, SP-Rapp 1985:40.

Del 3 Jämförande provning - Gummimaterial

Bestämning av sättning enligt SIS 16 22 04, SP-Rapp 1985:41.

Del 4 Jämförande provning - Gummimaterial

Sprödpunkt enligt SIS 16 22 11
TP-test enligt SIS 16 22 21
SP-Rapp 1985:39.

Följande företag har deltagit:

Rydaholm Gummifabrik AB
Skega AB
Trelleborg AB, Centrallab
AB Halmstads Gummifabrik
Viskafors Gummifabrik AB
SP, Borås

Ordningsföljden i deltagarlistan och numreringen i rapporten har inget samband.

3059G

2 MÅLSÄTTNING

Undersökningen avsåg att få fram väl underbyggda värden på repeter- och reproducerbarheten för den använda standardiserade provningsmetoden. Dessutom förväntade vi oss att resultatet skulle kunna användas som underlag vid en eventuell framtida revidering av standarder. Undersökningen skulle förhoppningsvis också ge det enskilda laboratoriet en värdefull fingervisning om hur dess värden förhåller sig till de övrigas.

Vid utvärderingen av mätningarna valde vi, som tidigare nämnts, att utgå ifrån ISO/TR 9272, DETERMINATION OF PRECISION FOR TEST METHOD STANDARDS.

3059G

3 SAMMANFATTNING AV RESULTATET

Resultatet från undersökningen kan sammanfattas enligt nedanstående tabell, som visar avvikelse från medelvärdet inom respektive laboratorium och mellan laboratorierna.

	Repeterbarhet (inom lab)	Reproducerbarhet (mellan lab)
M_L	0,11 dNm	2,07 dNm
M_{HF}	0,62 dNm	3,21 dNm
t_s1	0,28 min	1,73 min
t_c50	0,30 min	2,38 min
t_c90	1,38 min	4,40 min

M_L = lägsta vridmoment
M_{HF} = högsta vridmoment
t_s1 = anvulkningstid + 1 enhet över M_L
t_c50 = 50 % utvulkningstid
t_c90 = 90 % utvulkningstid

3059G

4 UNDERSÖKNINGENS UTFÖRANDE

Denna rapport ingår som en del i den ITP som ISO genomförde hösten 1984 och våren 1985. Provkroppar erhölls från BF Goodrich i god tid före den rekommenderade provningstiden.

Materialen var

A	SBR 1502	100 phr
B	SBR 1712/BR	68,8/68,8 phr
C	SBR 1712	137,5 phr
D	SBR 1502	100 phr

där A var snabbast och D långsammast.

Enligt överenskommelse sände de svenska deltagande laboratorierna även en kopia på ITP-resultaten till SP. Dessa erhölls under våren 1985.

4.1 Provning

Provningen genomfördes vid två temperaturer, 160 och 150 °C. Dessutom provades varje material vid två tidpunkter med en veckas mellanrum.

4.2 Provningsutrustning

Samtliga vulkkurvor har uppmätts med Monsantos Rheometer. Vulkskivans inställning var ±1 °.

3059G

5 RESULTAT

Resultaten presenteras dels som bearbetade värden i diagramform som visar min, max och medelvärden, dels i tabellform.

3059G

5.1 Sammanställning

Standardavvikelse/repeterbarhet/reproducerbarhet

			(S_r, S_L)	(r)		(R)
	Material					
			dNm, Mv	S_r	r	S_L	R
160 °C	M_L	A	14,36	0,07	0,20	0,77	2,19
		B	6,42	0,04	0,11	0,58	1,64
		C	5,48	0,05	0,14	0,54	1,53
		D	2,82	0,07	0,21	0,56	1,60
	Medelvärde		-	0,06	0,16	0,61	1,74
	M_{HF}	A	37,3	0,11	0,31	1,47	4,17
		B	28,28	0,21	0,59	0,91	2,64
		C	23,42	0,12	0,34	0,69	1,98
		D	19,13	0,44	1,26	1,14	3,46
	Medelvärde		-	0,22	0,62	1,05	3,06
			min, Mv				
	t_s1	A	1,32	0,01	0,01	0,15	0,42
		B	4,95	0,02	0,06	0,91	1,30
		C	5,36	0,02	0,06	0,69	1,44
		D	4,80	0,04	0,11	0,40	1,14
	Medelvärde		-	0,02	0,06	0,54	1,08
	t_c50	A	3,30	0,01	0,02	0,46	1,3
		B	7,71	0,02	0,06	0,46	1,3
		C	9,31	0,04	0,11	0,76	2,15
		D	9,59	0,06	0,17	0,53	1,51
	Medelvärde		-	0,03	0,09	0,55	1,56
	t_c90	A	6,68	0,04	0,11	0,52	1,47
		B	11,37	0,08	0,23	0,65	1,85
		C	16,08	0,21	0,60	1,31	3,75
		D	17,68	0,19	0,54	1,21	3,47
	Medelvärde		-	0,13	0,37	0,92	2,64

3059G

Standardavvikelse/repeterbarhet/reproducerbarhet

		Material		(S_r, S_L)	(r)	(R)	
			dNm, Mv	S_r	r	S_L	R
150 °C	M_L	A	15,04	0,01	0,02	1,09	3,08
		B	6,61	0,02	0,06	0,70	1,98
		C	5,88	0,02	0,07	0,77	2,18
		D	3,13	0,02	0,04	0,84	2,38
	Medelvärde		-	0,02	0,05	0,85	2,40
	M_{HF}	A	38,55	0,25	0,71	1,68	4,81
		B	29,13	0,36	1,01	1,29	3,79
		C	24,32	0,24	0,68	1,14	3,30
		D	19,95	0,03	0,08	0,53	1,52
	Medelvärde		-	0,22	0,62	1,16	3,36
			min, Mv				
	t_s1	A	1,90	0,001	0,003	0,15	0,42
		B	8,76	0,24	0,68	0,96	3,33
		C	9,56	0,41	1,16	1,21	3,62
		D	8,45	0,04	0,13	0,76	2,15
	Medelvärde		-	0,17	0,49	0,77	2,38
	t_c50	A	5,10	0,01	0,03	1,09	3,08
		B	13,54	0,40	1,15	1,10	3,31
		C	9,56	0,41	1,16	1,39	3,97
		D	17,03	0,09	0,25	0,84	2,39
	Medelvärde		-	0,23	0,65	1,10	3,19
	t_c90	A	11,68	0,24	0,68	1,47	4,22
		B	19,90	0,30	0,84	1,68	4,83
		C	29,22	1,36	3,85	2,62	8,35
		D	32,91	1,47	4,16	2,10	7,25
	Medelvärde		-	0,84	2,38	1.97	6,16

3059G

Använda formler.

Standardavvikelsen räknas fram med formeln

$$S_L = \sqrt{\frac{\Sigma X^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{n}}{n - 1}}$$

och reproducerbarheten med formeln

$$R = 2{,}83 \sqrt{S_L^2 + S_r^2}$$

(Pol) Medelvärde räknas fram med formeln

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{\Sigma X^2}{n}}$$

Repeterbarheten med formeln

$r = 2{,}83 \quad s_r 2$

S_L = standardavvikelse mellan laboratorier

x = mätvärde

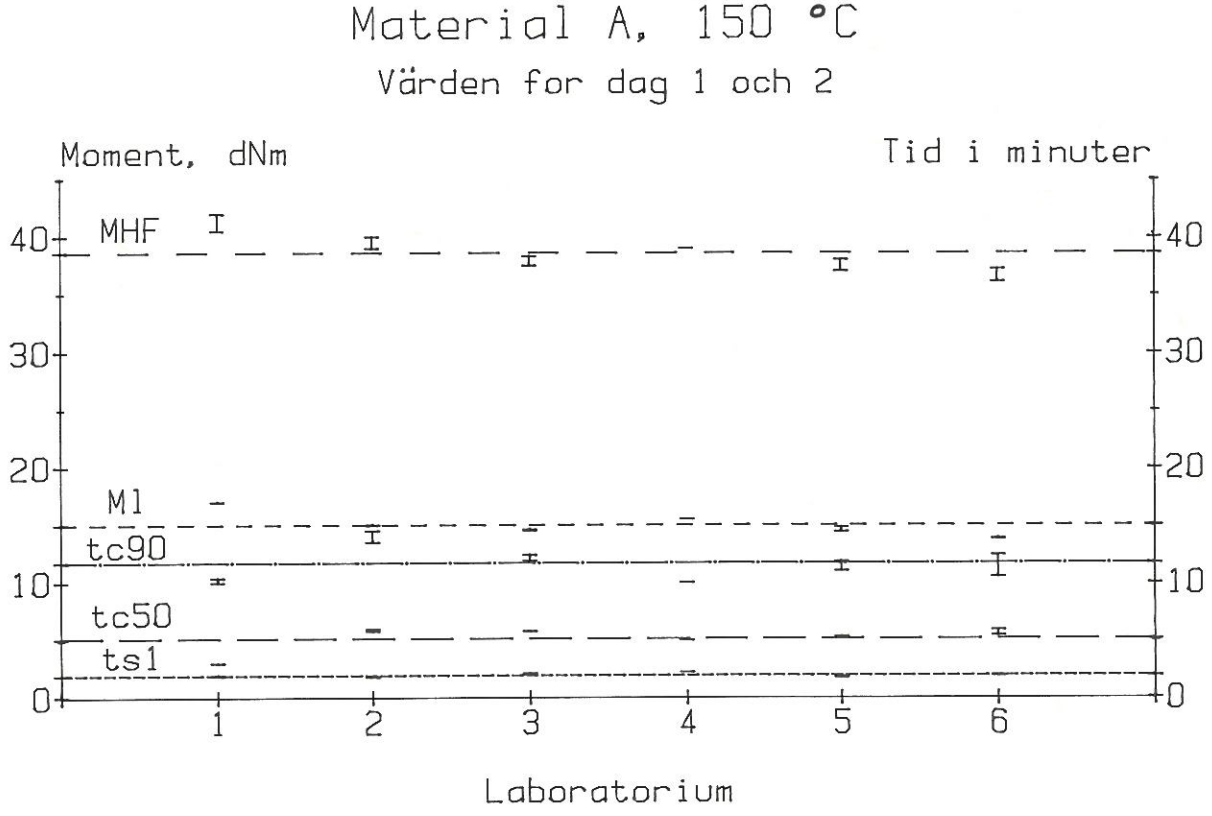
n = antal mätvärden

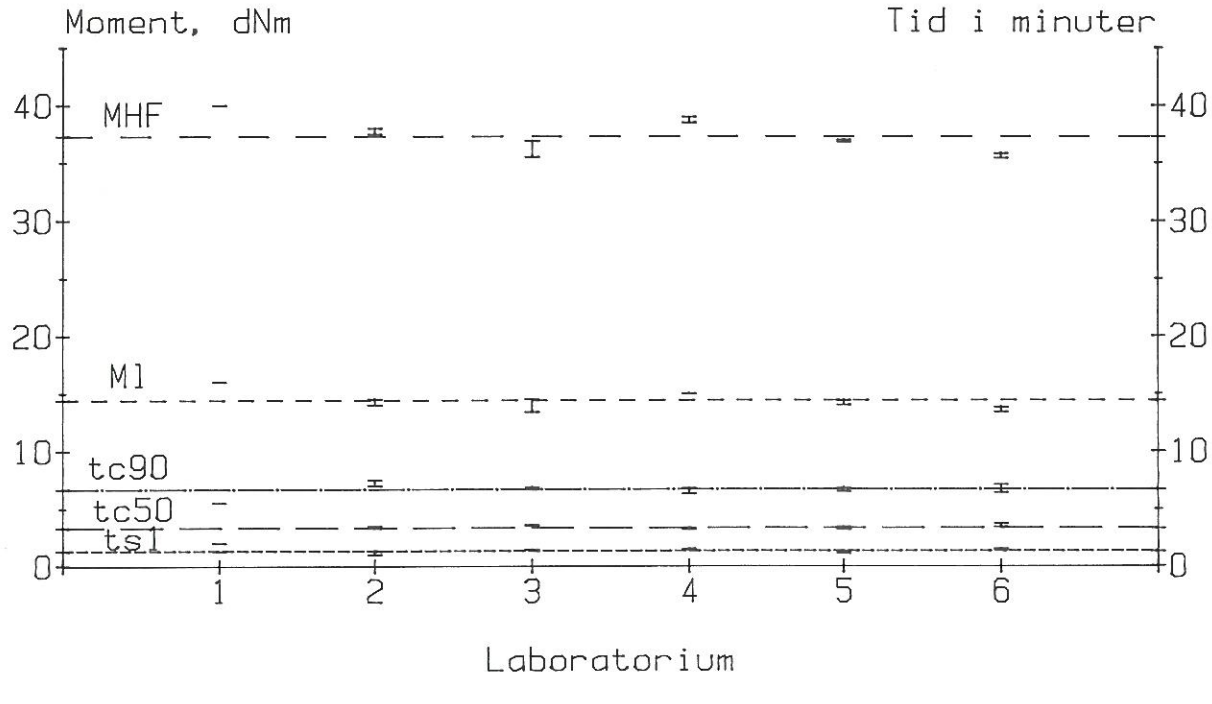
S_r = standardavvikelse inom laboratorier

$S_r^2 = 0$ när enbart reproducerbarheten beräknas

3059G

5.2 Grafisk presentation av reproducerbarhet och repeterbarhet.

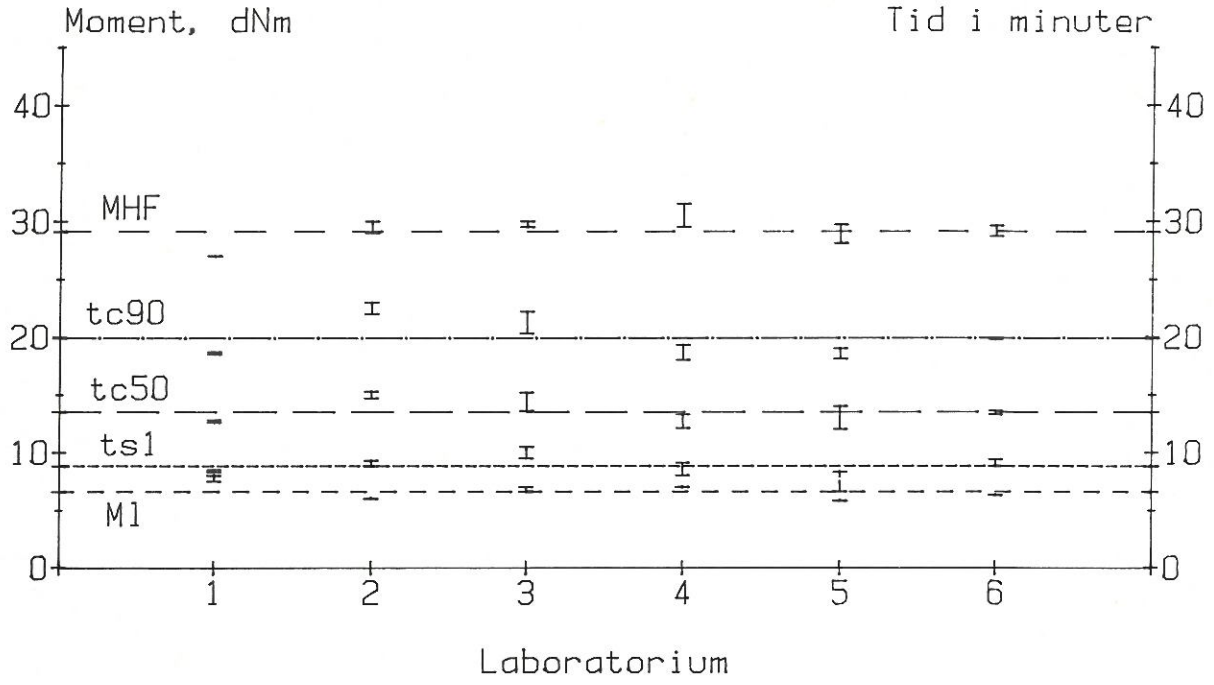




3059G

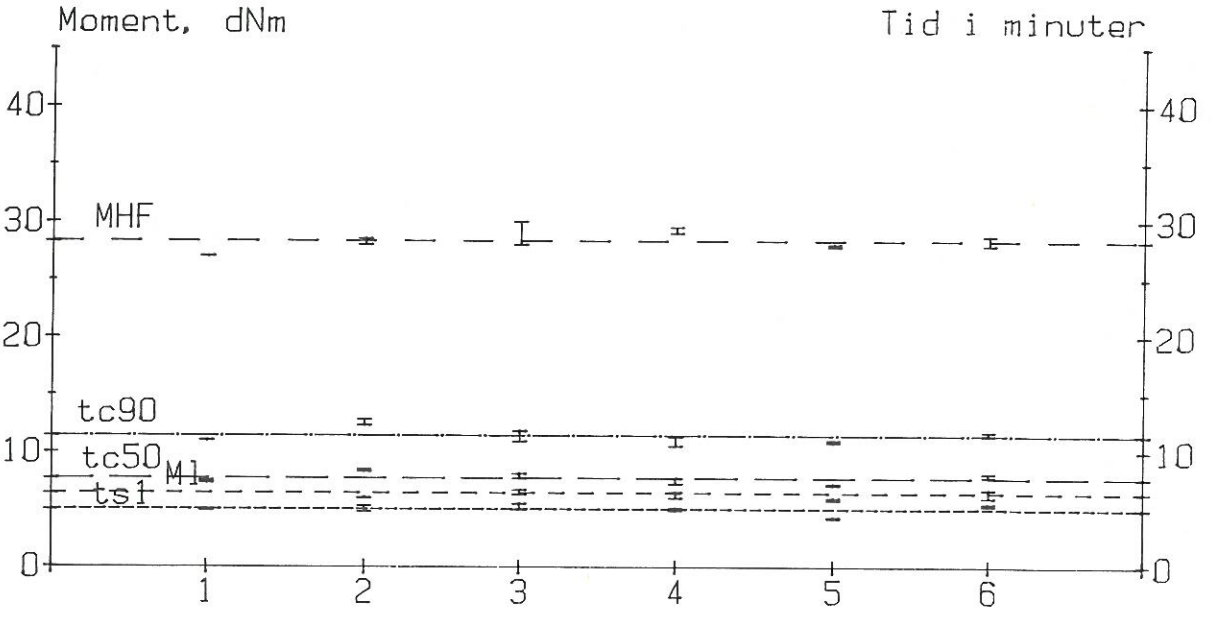
Material B, 150 °C

Värden for dag 1 och 2



Material B, 160 °C

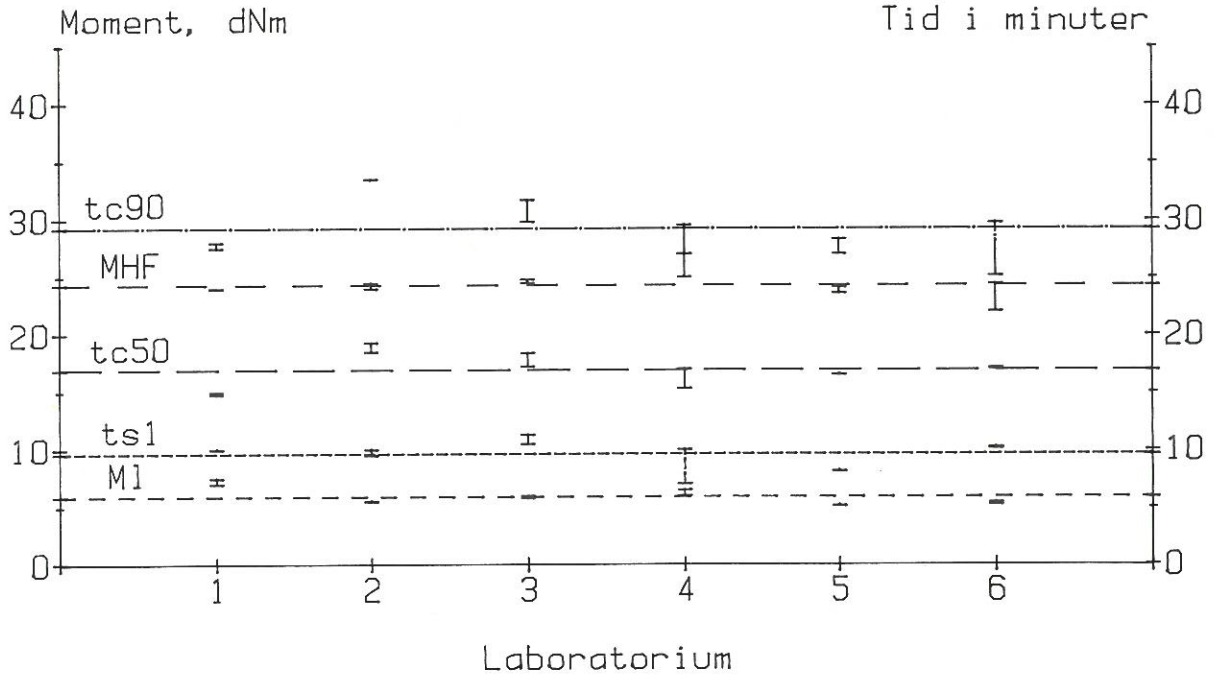
Värden for dag 1 och 2



3059G

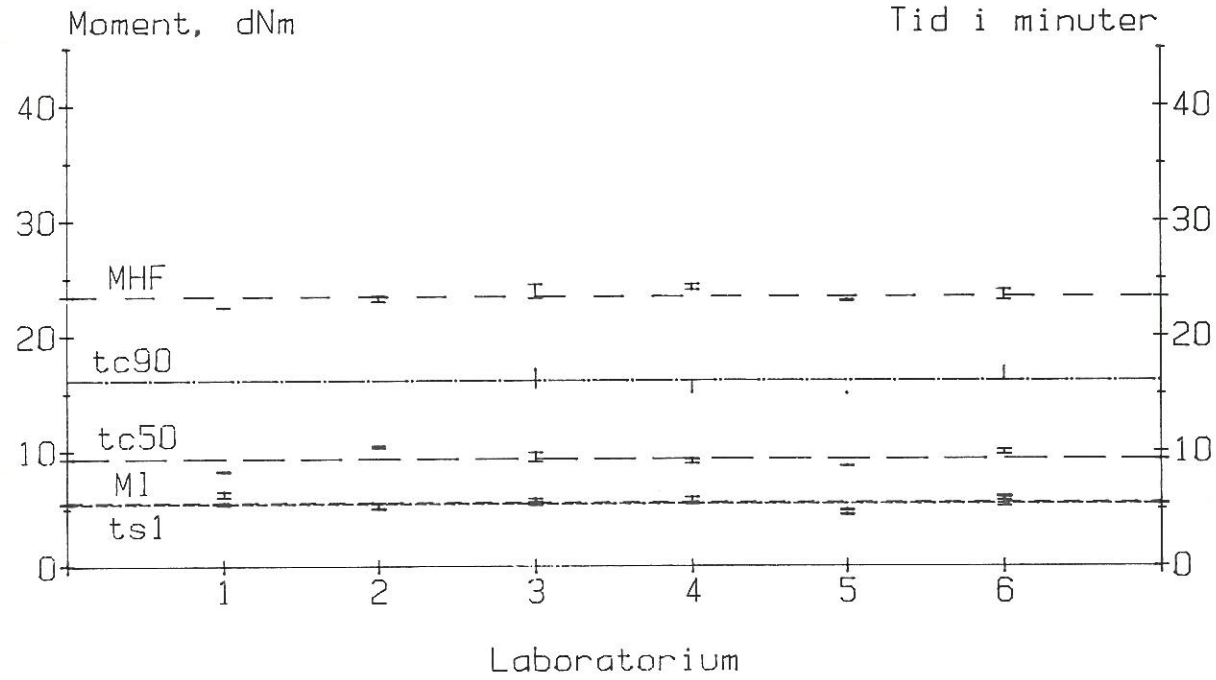
Material C, 150 °C

Värden for dag 1 och 2



Material C, 160 °C

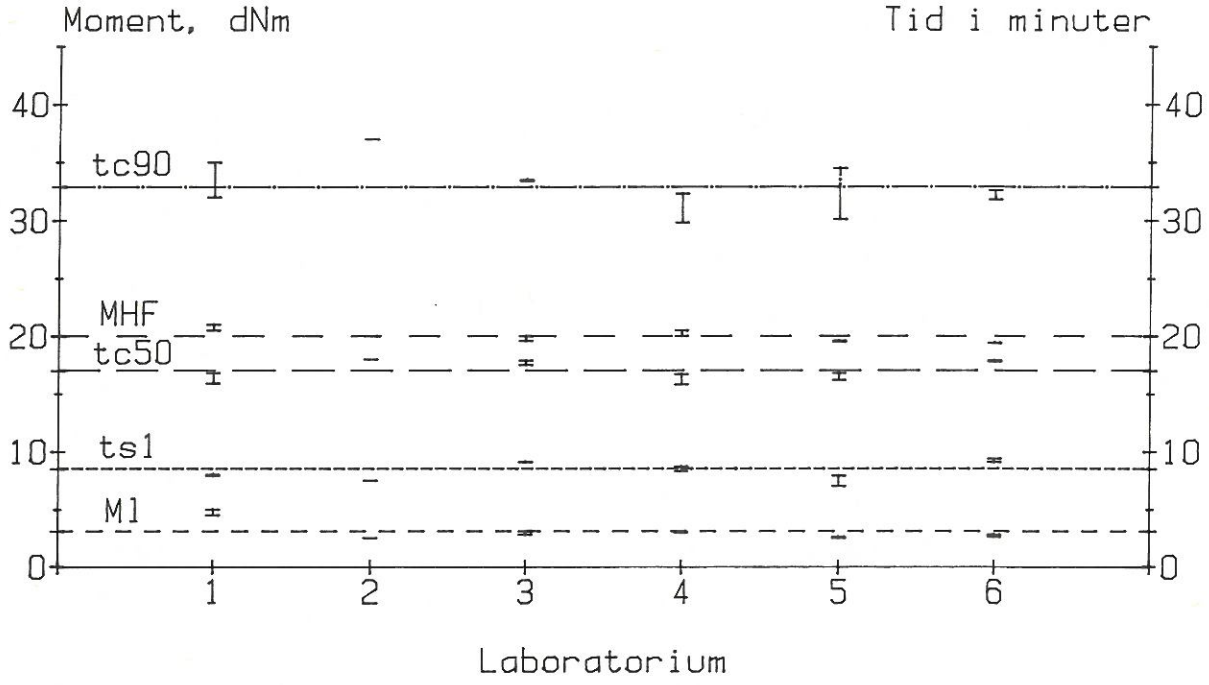
Värden for dag 1 och 2



3059G

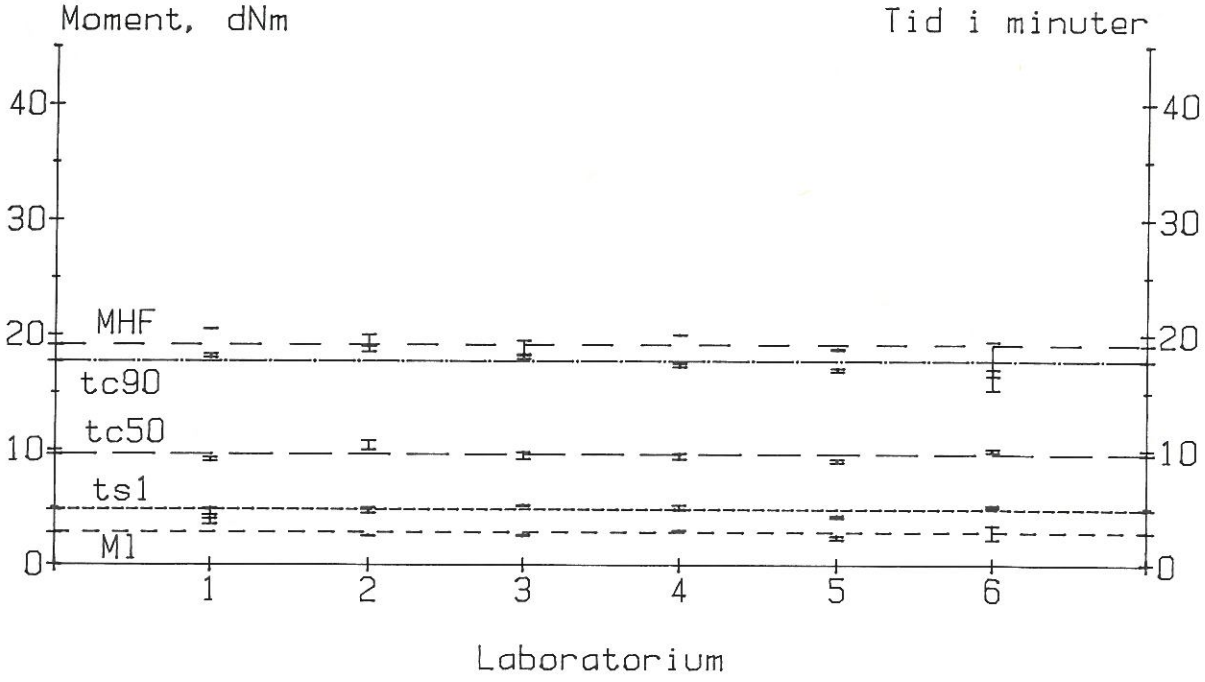
Material D, 150 °C

Värden for dag 1 och 2



Material D, 160 °C

Värden for dag 1 och 2



3059G

6 INVERKAN PÅ RESULTATET.

Några fakta som kan ha inverkat på resultatens spridning.

- BF Goodrich behandling av råmaterialet.
- Vad försändelsen kan ha varit utsatt för; värme o s v.
- Maskinen. Samtliga företag har använt Monsanto R 100 rheometer, men tillverkningsåren är olika.
- Kalibreringen. Kalibrering har i de flesta fall utförts i samband med ITP-provningen.
- Rotorns "ålder".
- Noggrannheten i temperaturmätningen.
- När har provningen utförts?

3059G

7 REFERENSER

1 ISO 3417 Rubber - Measurement of vulcanization characteristics with the oscillating disc curemeter.

2 ISO 5725 Precision of test Methods - Determination of Repeatability and Reproducibility by Interlaboratory Tests.

3 ISO/TR 9272 Rubber and rubber products - Determination of precision for test method standards.

4217G

150 °C, DAG 1

Material A

Företag	M_L dNm	M_{HF} dNm	t_{st} min	$t_c(50)$ min	$t_c(90)$ min
1	17,0	40,5	1,9	3,0	10,0
2	15	40	1,75	6,0	14,5
3	14,6	38,3	2,0	5,8	11,9
4	-	-	-	-	-
5	14,8	38	1,7	5,2	11,0
6	13,8	37,2	1,92	5,88	12,43
Mv	15,04	38,8	1,85	5,18	11,97
SL	1,19	1,39	0,12	1,25	1,69
R	3,35	3,95	0,35	3,55	4,78
Material B					
1	7,5	27,0	8,3	12,8	18,7
2	6	29	8,75	14,75	22,0
3	7	30,0	9,5	13,6	20,3
4	7	31,5	8	12,1	18,0
5	5,8	29,7	6,6	12,0	18,1
6	6,3	28,7	9,42	13,58	19,75
Mv	6,6	29,32	8,43	13,14	10,48
SL	0,67	1,50	1,07	1,05	1,54
R	1,88	4,24	3,04	2,97	4,35
Material C					
1	7,0	24,0	10,0	15,0	28,0
2	5,5	24	9,5	18,5	33,5
3	6,0	24,8	10,5	17,2	29,8
4	6,5	27	7,0	15,3	27,0
5	5,1	24,1	8,1	16,5	27,0
6	5,2	22,0	10,17	17,13	25,13
Mv	5,88	24,32	9,21	16,60	29,08
SL	0,76	1,62	1,37	1,30	2,89
R	2,14	4,57	3,88	3,69	8,17
Material D					
1	4,5	20,5	8,0	16,8	35,0
2	-	-	-	-	-
3	3,1	20,0	9,1	17,9	33,5
4	3,0	20,5	8,3	15,8	29,8
5	2,5	19,5	7,0	16,2	30,1
6	2,60	19,4	9,42	17,88	32,63
Mv	3,14	19,98	8,36	16,92	32,21
SL	0,80	0,53	0,96	0,96	2,23
R	2,27	1.49	2,70	2,71	6,31

4217G

150 °C, DAG 2

Material A

Företag	M_L dNm	M_{HF} dNm	t_{st} min	$t_c(50)$ min	$t_c(90)$ min
1	17	42	1,9	3	10,4
2	15	39	1,75	5,75	13,5
3	14,5	37,5	2,1	5,8	12,4
4	15,5	39	2,2	5	10
5	14,4	37	1,8	5,3	11,8
6	13,8	36,1	1,86	5,42	10,5
Mv	15,03	38,43	1,94	5,04	11,43
SL	1,12	2,08	0,18	1,04	1,37
R	3,17	5,90	0,50	2,96	3,87
Material B					
1	8	27	8,5	12,6	18,5
2	6	30	9,25	15,25	23,0
3	6,6	29,5	10,5	15,2	22,2
4	7	29,5	9,1	13,3	19,3
5	5,8	28,1	8,3	14,0	19,0
6	6,3	29,6	8,84	13,28	19,80
Mv	6,62	28,95	9,08	13,94	20,31
SL	0,80	1,15	0,78	1,09	1,84
R	2,27	3,26	2,21	3,09	5,22
Material C					
1	7,5	24	10	14,8	27,5
2	5,5	24,5	10	19,25	33,5
3	5,8	24,5	11,3	18,4	31,7
4	6,0	25,0	10,0	17	29,5
5	5,1	23,6	8,1	16,5	28,3
6	5,4	34,4	10,05	17,0	29,7
Mv	5,88	24,33	9,91	17,16	30,03
SL	0,85	0,48	1,02	1,55	2,22
R	3,17	5,90	0,50	2,96	3,87
Material D					
1	5	21	7,9	15,9	32
2	2,5	20	7,5	18	37
3	2,8	19,6	9,1	17,5	33,4
4	3	20	8,7	16,7	32,3
5	2,6	19,6	7,9	16,8	34,5
6	2,8	19,4	9,09	17,83	31,8
Mv	3,12	19,93	8,36	17,12	33,5
SL	0,94	0,58	0,69	0,80	2,0
R	2,66	1,63	1,94	2,26	5.64

4217G

160 °C, DAG 1

Material A

Företag	M_L dNm	M_{HF} dNm	t_{st} min	$t_c(50)$ min	$t_c(90)$ min
1	16,0	40,0	1,3	2,0	5,5
2	14,0	38,0	1,00	3,50	7,00
3	14,5	36,9	1,4	3,6	6,9
4	15	39	1,4	3,3	6,3
5	14	37	1,1	3,2	6,5
6	13,4	35,4	1,45	3,71	7,01
Mv	14,5	37,7	1,28	3,22	6,55
SL	0,92	1,64	0,18	0,62	0,60
R	2,6	4,6	0,52	1,77	1,70
Material B					
1	7,5	27,0	4,9	7,3	11,0
2	6	28	5,25	8,5	12,75
3	6,7	30,0	5,0	7,7	10,9
4	6	29,5	5,1	7,7	11,3
5	5,8	27,8	4,2	7,1	11,0
6	6,0	27,9	5,5	8,13	11,72
Mv	6,33	28,4	5,0	7,74	11,44
SL	0,65	1,14	0,44	0,52	0,71
R	1,84	3,22	1,25	1,46	2,0
Material C					
1	6,0	22,5	5,3	8,2	15,0
2	5	23	5,5	10,50	18,25
3	5,6	24,5	5,5	9,1	15,4
4	5,5	24,5	5,5	9,3	15,9
5	4,9	23,1	4,4	8,7	14,9
6	5,2	23,1	6,10	10,05	17,28
Mv	5,37	23,52	5,38	9,31	16,12
SL	0,41	0,92	0,55	0,85	1,36
R	1,17	2,61	1,56	2,40	3,84
Material D					
1	3,5	20,5	4,3	9,3	18,3
2	2,5	18,5	5,0	10,75	20,0
3	2,6	19,5	5,1	9,2	17,9
4	3,0	20,0	5,2	9,7	17,5
5	2,2	18,7	4,3	9,2	16,8
6	2,2	16,4	5,2	10,05	15,18
Mv	2,67	18,93	4,85	9,7	17,61
SL	0,50	1,45	0,43	0,61	1,60
R	1,43	4,12	1,22	1,74	4,54

4217G

160 °C, DAG 2

Material A

Företag	M_L dNm	M_{HF} dNm	t_{st} min	$t_c(50)$ min	$t_c(90)$ min
1	-	-	-		-
2	14,5	37,5	1,25	3,25	7,50
3	13,4	35,5	1,4	3,5	6,7
4	15,0	38,5	1,5	3,4	6,8
5	14,4	36,8	1,3	3,4	6,8
6	13,8	35,8	1,4	3,42	6,39
Mv	14,22	36,80	1,37	3,39	6,89
SL	0,63	1,23	0,10	0,09	0,37
R	1,77	3,48	0,28	0,26	1,05
Material B					
1	7,5	27,0	5,0	7,5	11,0
2	6	21,5	4,75	8,25	12,25
3	6,3	28	5,5	8,1	11.8
4	6,5	29	4,9	7,2	10,5
5	6,0	28	4,3	7,2	10,8
6	6,7	28,7	5,28	7,8	11,43
Mv	6,5	28,2	4,96	7,68	11.3
SL	0,56	0,71	0,42	0,45	0,66
R	1,59	2,0	1,19	1,27	1,86
Material C					
1	6,5	22,5	5,5	8,4	14,8
2	5	23,5	5,0	10,25	18,25
3	5,3	23,3	5,9	9,9	17,1
4	6,0	24,0	5,4	8,9	15,0
5	4,8	23	4,5	8,7	15,0
6	6,0	24	5,73	9,68	16,10
Mv	5,6	23,38	5,34	9,30	16,03
SL	0,67	0,58	0,51	0,74	1,56
R	1,89	1,65	1,45	2,09	4,41
Material D					
1	4	20,5	4,5	9,0	18,0
2	2,5	19,0	4,5	10,0	19,0
3	2,5	18,3	5,2	9,8	18,2
4	3,0	20,0	4,8	9,2	17,2
5	2,5	18,8	4,1	8,9	17,1
6	3,4	19,4	5,01	9,75	16 98
Mv	3,08	19,33	4,68	9,44	17,75
SL	0,64	0,81	0,40	0,46	0,79
R	1,80	2,29	1,13	1,32	2,24