



中华人民共和国国家标准

GB/T 28728—2012/ISO 21561:2005

溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR) 微观结构的测定

Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR

(ISO 21561:2005, Styrene-butadiene rubber(SBR)—Determination of the
microstructure of solution-polymerized SBR, IDT)

2012-09-03 发布

2013-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 21561:2005《苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)微观结构的测定》(英文版)及其修正案 ISO 21561:2005/Amd. 1:2010(英文版)。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 3516—2006 橡胶 溶剂抽出物的测定(ISO 1407:1992,MOD)；

——GB/T 15340—2008 天然、合成生胶取样及其制样方法(ISO 1795:2000,IDT)。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改：

——修改了标准名称；

——删除了国际标准的前言；

——纳入国际标准修正案的内容。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心、中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院、中国石油天然气股份有限公司独山子石化研究院、赛轮股份有限公司、北京橡胶工业研究设计院、青岛伊科思新材料股份有限公司。

本标准主要起草人：赵家琳、吴春红、孙枫、王德玉、高杜娟、卜少华、赖文群、丁兆娟、孙丽君、王足远、王文祥、王小菊、谢君芳、丁晓英、林庆菊、李小麦。

溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR) 微观结构的测定

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

本标准规定了采用 ^1H -核磁共振波谱(绝对法)和红外光谱(相对法),对溶液聚合 SBR(SSBR)中丁二烯单体的微观结构和苯乙烯单体的含量进行定量测定的分析方法。苯乙烯含量的表示是相对于整个聚合物的质量分数。1,4-反式结构、1,4-顺式结构和 1,2-乙烯基结构含量的表示是相对于丁二烯部分的摩尔分数。

注:使用已知微观结构含量的 SSBRs(通过 ^1H -核磁共振波谱得到)进行校准,红外光谱也可以给出微观结构的绝对值。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 1407 橡胶 溶剂抽出物的测定(Rubber—Determination of solvent extract)

ISO 1795 天然、合成生胶取样及其制样方法(Rubber, raw natural and raw synthetic—Sampling and further preparative procedures)

3 核磁共振波谱法(绝对法)

3.1 原理

3.1.1 将少量抽提过的 SSBR 试样溶解在氘代氯仿中。

3.1.2 试样溶液的 ^1H -核磁共振波谱在 15 ppm 宽度范围内进行测量。丁二烯中 1,4-键(1,4-反式键和 1,4-顺式键的总和)和 1,2-乙烯基的峰面积与苯乙烯的峰面积一起被测定。丁二烯的微观结构和苯乙烯的含量根据理论公式进行计算。

3.2 试剂

3.2.1 氘代氯仿, CDCl_3 (纯度 $>99.8\%$), 含 0.03% 的四甲基硅烷(TMS)作为内标。

3.2.2 无水乙醇-甲苯共沸物(ETA)。

3.2.3 丙酮, 分析纯。

3.3 仪器

3.3.1 ^1H -核磁共振波谱仪, 具有 150 MHz 或更高频率的傅立叶变换核磁共振仪(FT-NMR)。

3.3.2 抽提器, 如 ISO 1407 所述。

3.3.3 真空烘箱, 操作温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.3.4 分析天平,精确至 0.1 mg。

3.4 取样

生胶取样按照 ISO 1795 的规定进行。

3.5 分析步骤

3.5.1 按照 ISO 1407 的规定,用无水 ETA 或丙酮作为抽提溶剂,抽提橡胶添加剂如添加油和抗氧化剂,然后在 50℃~60℃ 的真空烘箱中干燥抽提后的 SSBR 试样。

3.5.2 取 15 mg~50 mg 抽提过的 SSBR 试样,完全溶解在含 0.03%TMS 的 0.5 mL 氘代氯仿中。试样的浓度根据所使用波谱仪的分辨率进行选择。

3.5.3 移取 0.5 mL 的 SSBR 试样溶液,放进核磁样品管内以备测量。

3.5.4 SSBR 溶液、空白溶液(含 0.03% 的四甲基硅烷(TMS)氘代氯仿)的¹H-核磁共振波谱测试条件:

模式	单脉冲模式
测量温度	室温~50℃
数据点的个数	32 k
偏移量	5 ppm
谱宽	15 ppm 或更宽
偏转角	30°脉冲
脉冲重复时间	4 s~30 s
累加次数	32 次~256 次

3.6 微观结构的测定

3.6.1 表 1 所列为¹H-核磁共振波谱中 A、B、C 信号积分面积的限定。图 1 为 A、B、C 在¹H-核磁谱中积分面积的示例。

表 1 信号积分面积的限定

面 积	信号积分范围
A	从 4.3 ppm 到约 5.0 ppm 处的最小强度点
B	从约 5.0 ppm 处的最小强度点到约 6.1 ppm 处的最小强度点
C	从约 6.1 ppm 处的最小强度点到 7.7 ppm
TMS _{blank}	CDCl ₃ 中所含的 TMS 的积分面积
CD _{blank}	在 6.1 ppm~7.7 ppm 范围内,含 TMS 的 CDCl ₃ 的积分面积
TMS	SSBR 试样溶液中 TMS 的积分面积

3.6.2 用 3.5.4 规定的条件测定空白溶液,按式(1)来计算扣除空白溶液中残留的 CHCl₃ 影响后所产生的信号积分面积:

$$C_{\text{calib}} = C - \text{CD}_{\text{blank}}(\text{TMS}/\text{TMS}_{\text{blank}}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

3.6.3 式(2)~式(4)用来计算苯乙烯含量和丁二烯中每种微观结构(1,4-键和 1,2-乙烯键)的含量:

$$\text{St}\% = \frac{(C_{\text{calib}}/5) \times 104}{(C_{\text{calib}}/5) \times 104 + (B/2 + A/4) \times 54} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{Bd}_{1,2} \% = \frac{A/2}{B/2 + A/4} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{Bd}_{1,4} \% = \frac{B/2 - A/4}{B/2 + A/4} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

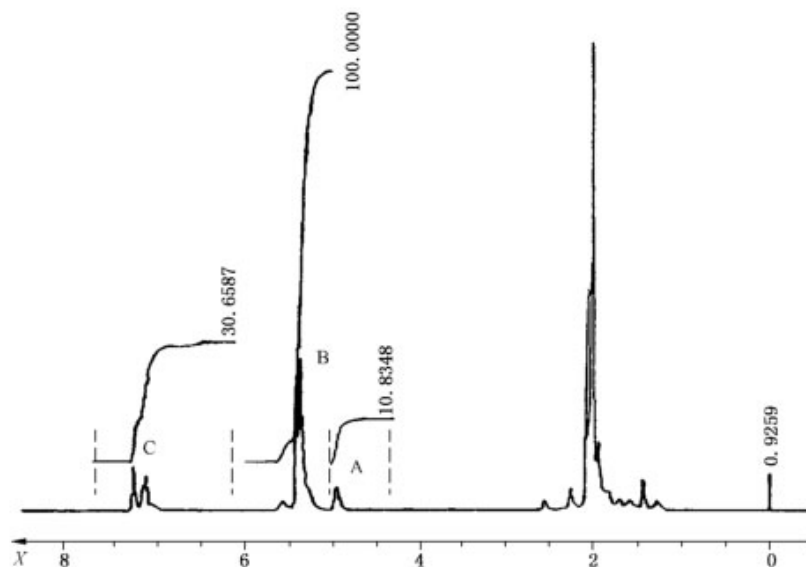
式中:

C_{calib} ——扣除 CDCl_3 中的 CHCl_3 影响后,信号 C 的积分面积;

St ——SBR 中苯乙烯的含量,用质量分数表示;

$\text{Bd}_{1,2}$ ——SBR 中丁二烯的 1,2-乙烯基含量,用摩尔分数表示;

$\text{Bd}_{1,4}$ ——SBR 中丁二烯的 1,4-键含量,用摩尔分数表示。



说明:

X ——化学位移, ppm;

A, B, C ——信号积分面积。

图 1 SSBR 试样¹H-核磁共振波谱示例

4 红外方法(相对法)

4.1 原理

4.1.1 将少量抽提过的 SSBR 橡胶试样溶解在环己烷中,并在溴化钾片上涂膜。

4.1.2 在 $600\text{ cm}^{-1} \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内,测定溴化钾涂片上 SSBR 橡胶试样的红外光谱。根据 4 个特定波长处的吸光度,利用汉普顿方法,计算出 1,4-反式键、1,4-顺式键、1,2-乙烯基和苯乙烯单体的含量。

4.1.3 使用已知微观结构绝对值(由¹H-NMR 共振波谱法获得)的 SSBRs 橡胶试样进行校准,也可给出红外光谱法测定微观结构的绝对值。

4.2 试剂

4.2.1 无水乙醇-甲苯共沸物(ETA)。

4.2.2 丙酮,分析纯。

4.2.3 环己烷,分析纯。

4.3 仪器

4.3.1 红外光谱仪:傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)或双光束红外光谱仪。

4.3.2 抽提器,如 ISO 1407 所述。

4.3.3 真空烘箱,操作温度为 50 °C~60 °C。

4.3.4 分析天平,精确至 0.1 mg。

4.3.5 20 mL 样品瓶,带盖。

4.3.6 巴斯德吸液管和 10 mL 移液管。

4.3.7 溴化钾片,用于红外光谱法。

4.3.8 夹具,用于夹溴化钾片。

4.3.9 金属隔片,0.1 mm 的厚度。

4.4 取样

生胶取样按照 ISO 1795 的规定进行。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料溶液的制备

4.5.1.1 按照 ISO 1407 的规定,用无水 ETA 或丙酮抽提 SSBR 橡胶试样中的添加油和抗氧化剂,然后在 50 °C~60 °C 的真空烘箱中干燥抽提后的 SSBR 试样。

4.5.1.2 将 0.2 g 抽提过的 SSBR 试样放进 20 mL 样品瓶。

4.5.1.3 用 10 mL 移液管移取 10 mL 的环己烷放进 20 mL 样品瓶。盖上盖子,摇动样品瓶使 SSBR 试样完全溶解。

4.5.2 涂膜制备

4.5.2.1 将 0.1 mm 厚的金属隔片放在溴化钾片上,用巴斯德吸液管将样品溶液均匀地涂在隔片孔隙中。

4.5.2.2 从隔片上除去多余的样品溶液,使样品薄膜的厚度均匀。当薄膜的厚度影响到吸收强度,需要相应调整移取样品的体积。

4.5.2.3 蒸发掉溴化钾片上的样品溶液。

4.5.2.4 从溴化钾片上取下隔片,把溴化钾片夹在准备好的夹具上,插入红外光谱仪中。

注:涂膜的工具和步骤参见附录 A。

4.5.3 红外光谱的测定

4.5.3.1 用傅立叶变换红外光谱仪进行测定

4.5.3.1.1 在 600 cm^{-1} ~ $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内,测定空白溴化钾片的背景光谱。

4.5.3.1.2 在 600 cm^{-1} ~ $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内,测定样品溴化钾片的光谱。

4.5.3.1.3 为了保证好的重复性,样品光谱的最大吸光度应该在 0.10~0.15 范围内。

4.5.3.1.4 红外光谱图示例见图 2。

4.5.3.2 用双光束红外光谱仪进行测量

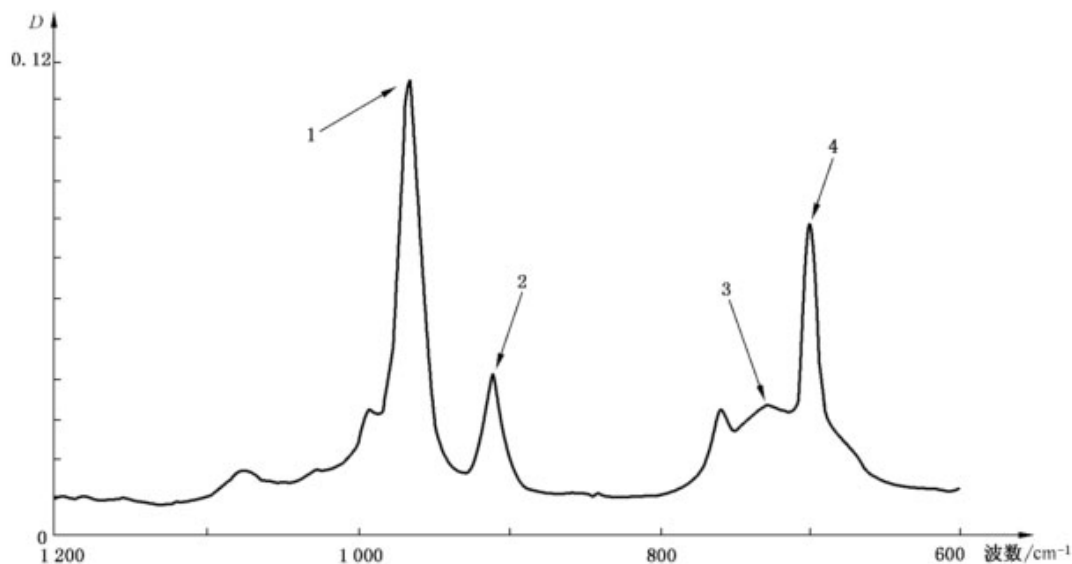
4.5.3.2.1 将空白溴化钾片放在样品和参比的通路上,在吸光度模式下测定 600 cm^{-1} ~ $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的背景光谱。

4.5.3.2.2 将样品溴化钾片放在样品通路上,同时将空白溴化钾片放在参比通路上。在吸光度模式下

测定 $600\text{ cm}^{-1}\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的样品光谱。

4.5.3.2.3 为了保证好的重复性,样品光谱的最大吸光度应该在 $0.10\sim 0.15$ 范围内。

4.5.3.2.4 从样品光谱中减去背景光谱得到另一个不同的光谱,用于微观结构的计算。



说明:

- 1——1,4-反式键;
- 2——1,2-乙烯基键;
- 3——1,4-顺式键;
- 4——苯乙烯。

图 2 采用红外光谱测定 SSBR 试样的示例

4.6 微观结构的测定

4.6.1 每个微观结构组分相应吸光度的测定

在微观结构对应波数处测量其吸光度值,详见表 2。对于 1,4-顺式键,其吸收峰比较弱,吸收峰的位置被聚合物中苯乙烯吸收峰所影响。

表 2 SSBR 试样中每个微观结构组分吸光度的测量

吸光度符号	微观结构组分	备 注
D_{trans}	1,4-反式键	测量 $960\text{ cm}^{-1}\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度
D_{vinyl}	1,2-乙烯基键	测量 $900\text{ cm}^{-1}\sim 920\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度
D_{cis}	1,4-顺式键	谱峰最高处的波数受聚合物性质的影响,例如苯乙烯含量。当谱峰最高处非常明显时,使用 $720\text{ cm}^{-1}\sim 740\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度。 如果苯乙烯含量超过 30%,1,4-顺式吸收峰隐藏在 $699\text{ cm}^{-1}\sim 755\text{ cm}^{-1}$ 之间,这种情况下,测量 724 cm^{-1} 处的吸收值
D_{styrene}	苯乙烯	测量 $690\text{ cm}^{-1}\sim 710\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度

4.6.2 计算

4.6.2.1 总则

在SSBR试样中,每个微观结构组分含量按照汉普顿等式,由样品在对应波数处的吸光度(D_{trans} 、 D_{vinyl} 、 D_{cis} 和 $D_{styrene}$)来计算。

4.6.2.2 归一化

按式(5)~(8)对测量的吸光度进行归一:

$$D_{trans} \% = \frac{D_{trans}}{D_{trans} + D_{vinyl} + D_{cis} + D_{styrene}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$D_{vinyl} \% = \frac{D_{vinyl}}{D_{trans} + D_{vinyl} + D_{cis} + D_{styrene}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$D_{cis} \% = \frac{D_{cis}}{D_{trans} + D_{vinyl} + D_{cis} + D_{styrene}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$D_{styrene} \% = \frac{D_{styrene}}{D_{trans} + D_{vinyl} + D_{cis} + D_{styrene}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

4.6.2.3 微观结构组分浓度的计算

每个微观结构组分的质量浓度(c_{trans} 、 c_{vinyl} 、 c_{cis} 和 $c_{styrene}$,单位:g/L)用式(9)~(12)表示:

$$c_{trans} = 0.3937D_{trans} \% - 0.0112D_{vinyl} \% - 0.0361D_{cis} \% - 0.0065D_{styrene} \% \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$c_{vinyl} = -0.0067D_{trans} \% + 0.3140D_{vinyl} \% - 0.0154D_{cis} \% - 0.0071D_{styrene} \% \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$c_{cis} = -0.0044D_{trans} \% - 0.0274D_{vinyl} \% + 1.8347D_{cis} \% - 0.0251D_{styrene} \% \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$c_{styrene} = -0.0138D_{vinyl} \% - 0.2604D_{cis} \% + 0.3739D_{styrene} \% \quad \dots\dots\dots (12)$$

4.6.2.4 微观结构的计算

每个微观结构组分的含量(丁二烯用摩尔分数、苯乙烯用质量分数)用式(13)~(16)表示:

$$trans \% = \frac{c_{trans}}{c_{trans} + c_{vinyl} + c_{cis}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$vinyl \% = \frac{c_{vinyl}}{c_{trans} + c_{vinyl} + c_{cis}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$cis \% = \frac{c_{cis}}{c_{trans} + c_{vinyl} + c_{cis}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$styrene \% = \frac{c_{styrene}}{c_{trans} + c_{vinyl} + c_{cis} + c_{styrene}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

trans —— SBR 中丁二烯部分 1,4-反式键的含量,用摩尔分数表示;

vinyl —— SBR 中丁二烯部分 1,2-乙烯基的含量,用摩尔分数表示;

cis —— SBR 中丁二烯部分 1,4-顺式键的含量,用摩尔分数表示;

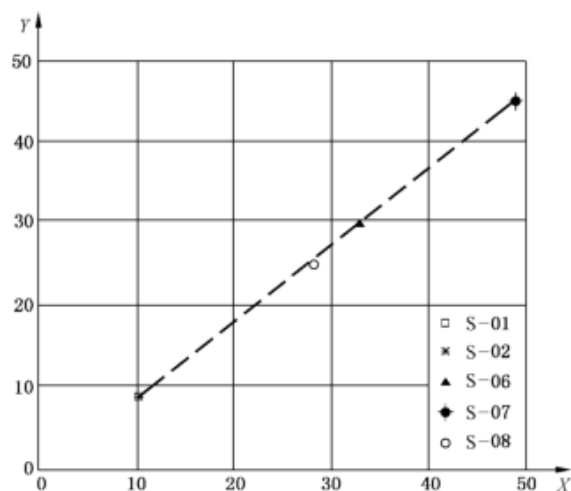
styrene —— SBR 中苯乙烯的含量,用质量分数表示。

4.7 将红外测定结果转换为绝对值结果

4.7.1 通过使用¹H-核磁共振波谱法对SSBR试样中已知苯乙烯和乙烯基含量的测定,可以用来校准红外方法得到的苯乙烯和乙烯基含量,参见图3和图4。

4.7.2 用来对未知样品进行红外光谱测定的条件(分辨率、切趾函数、扫描时间等),应该与使用标准样

品绘制校准曲线的测定条件相同。

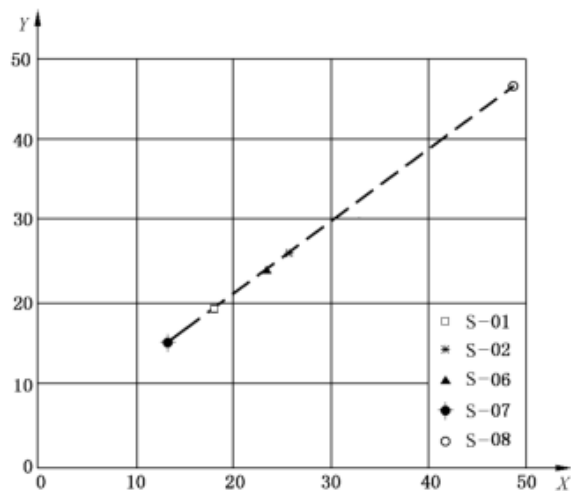


说明:

X —— 核磁共振波谱法得到的 1,2-乙烯基含量(丁二烯部分的摩尔分数);

Y —— 红外方法得到的 1,2-乙烯基含量(丁二烯部分的摩尔分数)。

图 3 核磁共振波谱法、红外方法所得乙烯基含量的相关曲线



说明:

X —— 核磁共振波谱法得到的苯乙烯含量(在 SBR 试样中的质量分数);

Y —— 红外方法得到的苯乙烯含量(在 SBR 试样中的质量分数)。

图 4 核磁共振波谱法、红外方法所得苯乙烯含量的相关曲线

5 精密度

5.1 根据 GB/T 14838 的规定测定这两种方法的精密度。使用核磁共振波谱法测得的结果见表 3、表 4,用红外方法测得的结果见表 5、表 6。除一些特定的材料和使用这种检测方法的特定检测协议以外,这些精密度数据不能用于验收或拒收没有证书的任何材料。

5.2 表3~表6给出了平均值,同时也给出了这些测试方法精密度的估计值。有两个课题组开展实验,包含7个实验室的核磁共振波谱测试和8个实验室的红外测试,实验室要对两种不同的SBR试样进行重复分析。表中所用符号定义如下:

- s_r ——重复性标准偏差;
- r ——重复性,以测量值单位表示;
- (r) ——相对重复性,以百分数表示;
- s_R ——再现性标准偏差;
- R ——再现性,以测量值单位表示;
- (R) ——相对再现性,以百分数表示。

表3 采用核磁共振波谱法测试SSBR试样的苯乙烯含量

试样	平均值 %	实验室内			实验室间		
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SBR-1	25.2	0.04	0.12	0.47	0.13	0.37	1.46
SBR-2	24.7	0.07	0.19	0.75	0.13	0.36	1.44

表4 采用核磁共振波谱法测试SSBR试样中丁二烯部分的乙烯基含量

试样	平均值 %	实验室内			实验室间		
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SBR-1	10.4	0.08	0.22	2.15	0.25	0.72	6.88
SBR-2	32.6	0.25	0.71	2.18	0.29	0.81	2.50

表5 采用红外方法测试SSBR试样的苯乙烯含量

试样	平均值 %	实验室内			实验室间		
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SBR-1	24.9	0.45	1.27	5.09	0.60	1.71	6.87
SBR-2	25.4	0.41	1.15	4.53	0.67	1.89	7.45

表6 采用红外方法测试SSBR试样中丁二烯部分的乙烯基含量

试样	平均值 %	实验室内			实验室间		
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SBR-1	10.4	0.17	0.48	4.60	0.24	0.69	6.61
SBR-2	32.5	0.14	0.40	1.24	0.36	1.01	3.10

5.3 重复性:测试方法的重复性(r)被确定为列表中表3~表6中的适当值。若实验室间两次独立试验结果相差大于此值,则需考虑采取某些适当的措施进行判断和确定。

5.4 再现性:测试方法的再现性(R)被确定为列表中表3~表6中的适当值。若实验室间两次独立试验结果相差大于此值,则需考虑采取某些适当的措施进行判断和确定。

6 试验报告

实验报告应包括以下内容：

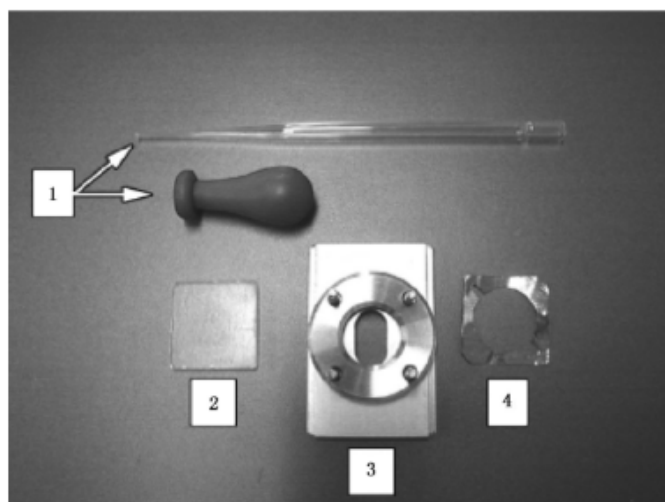
- a) 本标准的编号；
- b) 橡胶试验样品的详细说明；
- c) 使用的方法(^1H -核磁共振波谱或红外)；
- d) 测定结果用百分含量表示,结果保留到小数点后一位；
- e) 与规定方法的所有偏离；
- f) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

制备样品膜、采用红外光谱法测量微观结构的步骤

A.1 仪器

制备样品膜、采用红外光谱法测量 SSBR 试样的微观结构的装置如图 A.1 所示。



说明:

- 1——巴斯德吸液管;
- 2——用于红外光谱法的 35 mm×35 mm×5 mm 的溴化钾片;
- 3——用于夹溴化钾片的夹具;
- 4——0.1 mm 厚的金属(铅)隔片。

图 A.1 涂溴化钾片的装置

A.2 步骤

- A.2.1 将隔片放在溴化钾片上(见图 A.2)。
- A.2.2 使用巴斯德吸液管,取几滴样品溶液滴在隔片孔隙中央(见图 A.3)。
- A.2.3 在隔片上放另一个溴化钾片除去多余的样品溶液,然后拿起该溴化钾片,用软布擦去上面的溶液。重复此步骤两到三次(见图 A.4)。
- A.2.4 使溴化钾片上的样品溶液蒸发掉(见图 A.5)。
- A.2.5 取下溴化钾片上的金属隔片,并将已涂膜溴化钾片插入夹具中(见图 A.6)。
- A.2.6 将夹具放置在红外光谱仪的光学通道上(见图 A.7)。
- A.2.7 如果样品光谱的最大吸光度不在 0.10~0.15 范围内,调整红外光束通过样品的位置。



图 A.2 隔片放在溴化钾片上

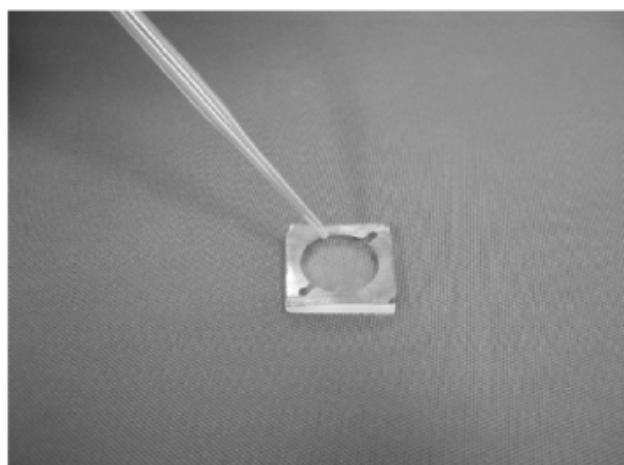


图 A.3 用巴斯德吸液管,取几滴样品溶液滴在隔片孔隙中央

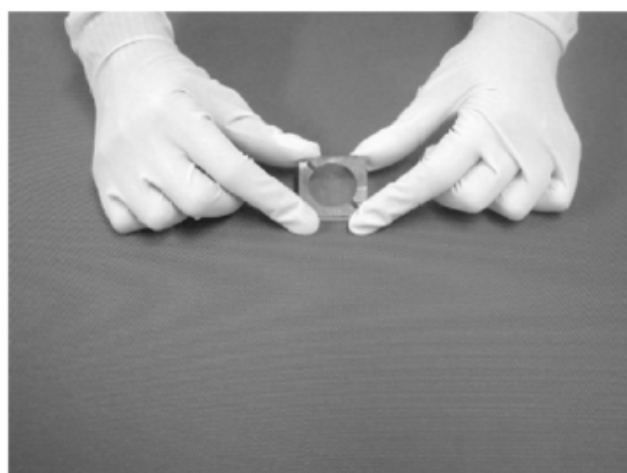


图 A.4 除去多余的样品溶液

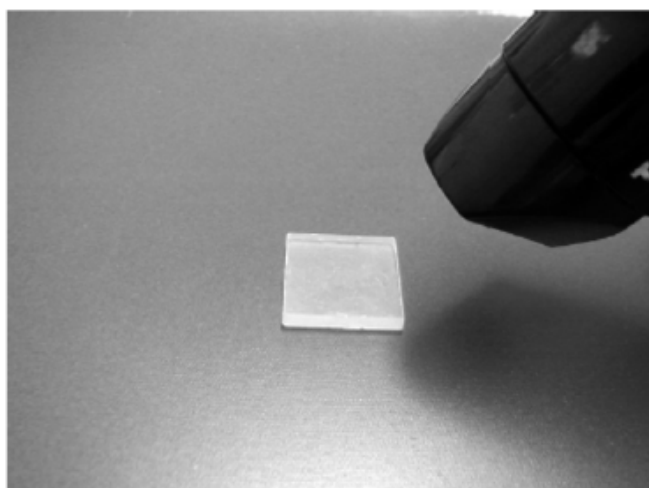


图 A.5 蒸发掉样品中的溶剂

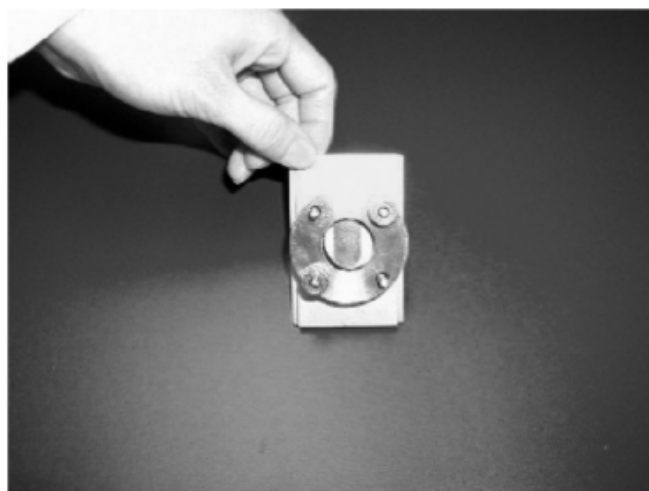


图 A.6 把已涂膜溴化钾片插入夹具中

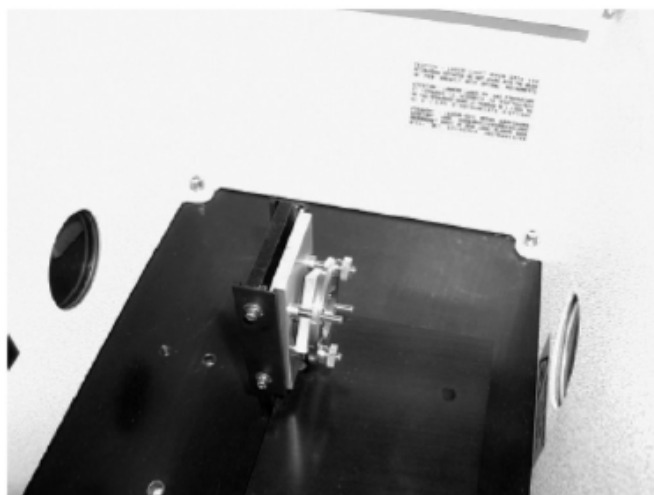


图 A.7 把夹具放置在红外光谱仪上

参 考 文 献

- [1] 汉普顿, R. R. 分析化学, 21(1949), p. 923.
 - [2] GB/T 14838 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)
微观结构的测定

GB/T 28728—2012/ISO 21561:2005

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.gbl68.cn

服务热线:010-51780168

010-68522006

2013年1月第一版

*

书号:155066·1-45918

版权专有 侵权必究



GB/T 28728-2012