



中华人民共和国国家标准

GB/T 30914—2014

苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR) 微观结构的测定

Styrene-isoprene-butadiene rubber(SIBR)—
Determination of the microstructure

2014-07-08 发布

2014-12-01 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合成橡胶分技术委员会(SAC/TC 35/SC 6)归口。

本标准起草单位: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兰州化工研究中心。

本标准主要起草人:吴春红、卜少华、王足远、关敏。

苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)

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

本标准规定了采用核磁共振氢谱法测定苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)中单体微观结构的方法。

本标准适用于测定 SIBR 中非嵌段苯乙烯、嵌段苯乙烯、总苯乙烯、丁二烯 1,2-结构、丁二烯 1,4-结构、异戊二烯 1,2-结构、异戊二烯 1,4-结构和异戊二烯 3,4-结构含量。

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。

GB/T 3516—2006 橡胶 溶剂抽出物的测定

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 15340—2008 天然、合成生胶取样及其制样方法

3 方法概要

将经抽提的 SIBR 样品溶解在氘代氯仿中,在给定的参数条件下,测定试样的核磁共振氢谱,得到丁二烯的 1,4-结构、1,2-结构,异戊二烯的 3,4-结构、1,4-结构和 1,2-结构的峰面积及嵌段、非嵌段苯乙烯的峰面积。通过不同化学环境下质子的化学位移以及积分面积值来确定 SIBR 中不同单体结构含量。

4 试剂

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

4.2 无水乙醇-甲苯共沸物(ETA):将无水乙醇和甲苯按体积比 7:3 混合。

4.3 丙酮:分析纯。

5 仪器

5.1 核磁共振波谱仪:具有 400 MHz 或更高频率的傅立叶变换核磁共振波谱仪(FT-NMR)。

5.2 抽提器:符合 GB/T 3516—2006 的规定。

5.3 真空烘箱:温度可控制在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$;真空度 $<133\text{ Pa}$ 。

GB/T 30914—2014

5.4 分析天平:精确至 0.1 mg。

6 取样和制样

按照 GB/T 15340—2008 的规定取样。按照 GB/T 3516—2006 中第 8 章方法 A 的规定,用 ETA (4.2)或丙酮(4.3)抽提样品,在真空烘箱(5.3)中干燥抽提后的样品至恒量。

7 分析步骤

7.1 取 15 mg~30 mg 按第 6 章制备的样品放进 5 mm 核磁样品管内,加入 0.5 mL 或者 0.6 mL 氘代氯仿(4.1),室温下溶解至少 4 h。

注:根据所使用核磁共振波谱仪的分辨率选择试样的浓度。

7.2 设定核磁共振氢谱试验条件:

- a) 脉冲程序:单脉冲;
- b) 试验温度:室温~50 ℃;
- c) 数据点:32 k;
- d) 中心频率: 5×10^{-6} ;
- e) 扫描宽度: $15\times 10^{-6}\sim 20\times 10^{-6}$;
- f) 脉冲角度: 30° ;
- g) 脉冲间隔时间:1 s~3 s;
- h) 扫描次数:16 次。

7.3 将配置好的样品放入仪器内进行测量。

7.4 记录图谱,按表 1 将 $8\times 10^{-6}\sim 0\times 10^{-6}$ 范围内谱峰准确积分。表 1 所列 A、B、C、D、E、F、G 是对 SIBR 样品溶液在核磁共振氢谱中信号积分面积的限定。图 1 所示为 A、B、C、D、E、F、G 在核磁共振氢谱中积分面积的示例。

7.5 每个试样按步骤 7.1~7.4 重复测定 2 次。同时进行氘代氯仿空白实验。

表 1 信号积分面积的限定

面 积	信号积分范围
A	从约 7.60×10^{-6} 处到 6.75×10^{-6} 处的最小强度点
B	从 6.75×10^{-6} 处到约 6.20×10^{-6} 处的最小强度点
C	从约 5.90×10^{-6} 处到约 5.64×10^{-6} 处的最小强度点。如果 5.70×10^{-6} 处没有明显的特征峰,则此处积分值取零
D	从约 5.64×10^{-6} 处到约 5.17×10^{-6} 处的最小强度点
E	从约 5.17×10^{-6} 处到约 5.02×10^{-6} 处的最小强度点
F	从约 5.02×10^{-6} 处到约 4.81×10^{-6} 处的最小强度点
G	从约 4.81×10^{-6} 处到约 4.20×10^{-6} 处的最小强度点
TMS	从约 0.09×10^{-6} 处到约 -0.09×10^{-6} 处的最小强度点
CD _{blank}	从约 7.35×10^{-6} 处到约 7.17×10^{-6} 处的最小强度点

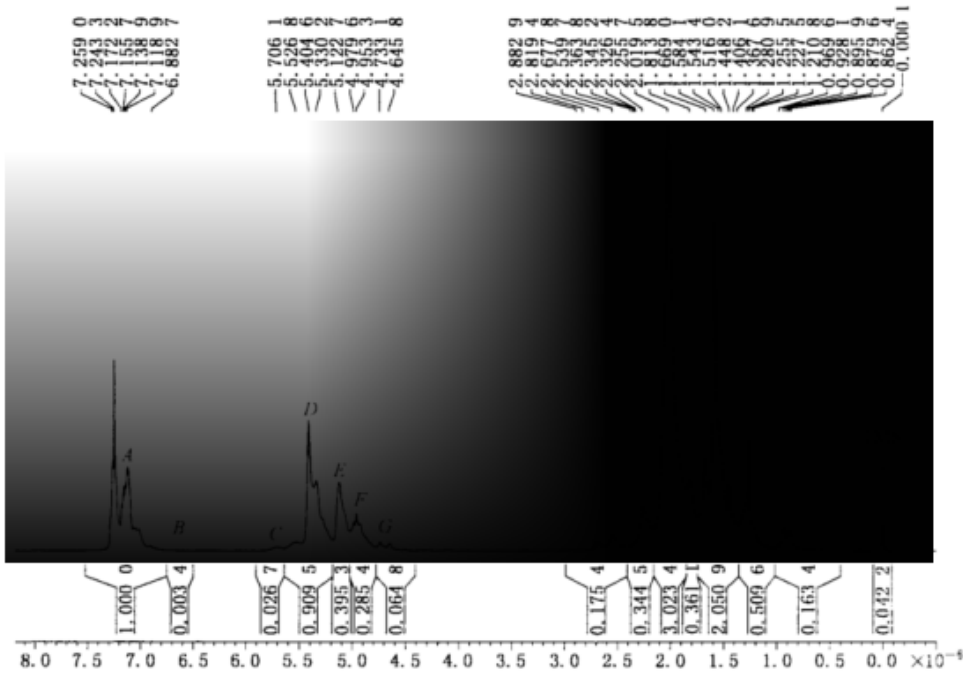


图 1 SIBR 典型核磁共振氢谱示例

8 结果计算

8.1 将氘代氯仿的核磁共振氢谱作为空白背景,按式(1)扣除掉待测试样中残留氯仿(CHCl₃)所产生的积分面积。

$$A_{calib} = A - CD_{blank} \times \frac{TMS}{TMS_{blank}} \dots\dots\dots (1)$$

- 式中:
- A_{calib} —— 试样中扣除残留 CHCl₃ 后,信号 A 的积分面积;
 - CD_{blank} —— 空白中 CHCl₃ 的积分面积;
 - TMS —— 试样中 TMS 的积分面积;
 - TMS_{blank} —— 空白中 TMS 的积分面积。

注: 残留氯仿(CHCl₃)为试剂氘代氯仿中含有的少量杂质,产生干扰。

8.2 SIBR 中苯乙烯、丁二烯和异戊二烯微观结构的相对摩尔数按式(2)~式(9)计算:

$$St_{non-block} = \left(A_{calib} - 3 \times \frac{B}{2} \right) / 5 \dots\dots\dots (2)$$

$$St_{block} = \frac{B}{2} \dots\dots\dots (3)$$

$$St = St_{non-block} + St_{block} \dots\dots\dots (4)$$

$$Bd_{1,2} = \frac{F}{2} \dots\dots\dots (5)$$

$$Bd_{1,4} = \left(D - \frac{F}{2} \right) / 2 \dots\dots\dots (6)$$

$$Ip_{1,2} = C \dots\dots\dots (7)$$

$$Ip_{1,4} = E - 2C \dots\dots\dots (8)$$

$$I_{p3,4} = \frac{G}{2} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$St_{non-block}$ —— SIBR 中苯乙烯非嵌段结构相对摩尔数;

St_{block} —— SIBR 中苯乙烯嵌段结构相对摩尔数;

St —— SIBR 中总苯乙烯相对摩尔数;

$Bd_{1,2}$ —— SIBR 中丁二烯 1,2 结构相对摩尔数;

$Bd_{1,4}$ —— SIBR 中丁二烯 1,4 结构相对摩尔数;

$Ip_{1,2}$ —— SIBR 中异戊二烯 1,2 结构相对摩尔数;

$Ip_{1,4}$ —— SIBR 中异戊二烯 1,4 结构相对摩尔数;

$Ip_{3,4}$ —— SIBR 中异戊二烯 3,4 结构相对摩尔数。

8.3 SIBR 中苯乙烯、丁二烯和异戊二烯各微观结构含量以试样的质量分数计,数值以%表示,按式(10)~式(17)计算:

$$St_{non-block} \% = \frac{104.15 \times St_{non-block}}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (10)$$

$$St_{block} \% = \frac{104.15 \times St_{block}}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (11)$$

$$St \% = \frac{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block})}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (12)$$

$$Bd_{1,2} \% = \frac{54.09 \times Bd_{1,2}}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (13)$$

$$Bd_{1,4} \% = \frac{54.09 \times Bd_{1,4}}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (14)$$

$$Ip_{1,2} \% = \frac{68.11 \times Ip_{1,2}}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (15)$$

$$Ip_{1,4} \% = \frac{68.11 \times Ip_{1,4}}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (16)$$

$$Ip_{3,4} \% = \frac{68.11 \times Ip_{3,4}}{104.15 \times (St_{non-block} + St_{block}) + 54.09 \times (Bd_{1,2} + Bd_{1,4}) + 68.11 \times (Ip_{1,2} + Ip_{1,4} + Ip_{3,4})} \times 100 \dots\dots\dots (17)$$

式中:

$St_{non-block} \%$ —— SIBR 中苯乙烯非嵌段结构含量;

$St_{block} \%$ —— SIBR 中苯乙烯嵌段结构含量;

$St \%$ —— SIBR 中总苯乙烯含量;

$Bd_{1,2} \%$ —— SIBR 中丁二烯 1,2 结构含量;

$Bd_{1,4} \%$ —— SIBR 中丁二烯 1,4 结构含量;

$Ip_{1,2} \%$ —— SIBR 中异戊二烯 1,2 结构含量;

$I_{p1,4}\%$ ——SIBR 中异戊二烯 1,4 结构含量；
 $I_{p3,4}\%$ ——SIBR 中异戊二烯 3,4 结构含量。
取两次重复测定结果为试验结果,结果保留 1 位小数。

9 精密度

9.1 按照 GB/T 6379.2 的规定确定方法的精密度,精密度数值(95%置信水平)见表 2~表 7。表中的数据是测定结果的平均值和试验方法的精密度估算值。有 8 个实验室参加了精密度实验,每个实验室对两种 SIBR 样品重复测定 2 次,在一周内完成实验。

9.2 重复性:

在重复性条件下,两次独立测试结果的绝对差值应不大于 r 。

9.3 再现性:

在再现性条件下,两次独立测试结果的绝对差值应不大于 R 。

表 2 SIBR 中苯乙烯含量的精密度

试样	平均值	实验室内			实验室间		
	%	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SIBR-1	21.1	0.08	0.23	1.11	0.19	0.53	2.51
SIBR-2	19.3	0.34	0.97	5.00	0.41	1.16	5.98
表中所列符号定义如下: s_r :重复性标准差; r :重复性,以测量值单位表示; (r):重复性,以相对百分数表示; s_R :再现性标准差; R :再现性,以测量值单位表示; (R):再现性,以相对百分数表示。							

表 3 SIBR 中丁二烯 1,2-结构含量的精密度

试样	平均值	实验室内			实验室间		
	%	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SIBR-1	17.8	0.16	0.45	2.55	0.29	0.81	4.58
SIBR-2	11.5	0.12	0.35	3.02	0.22	0.63	5.49

表 4 SIBR 中丁二烯 1,4-结构含量的精密度

试样	平均值	实验室内			实验室间		
	%	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SIBR-1	24.7	0.08	0.21	0.86	0.09	0.26	1.03
SIBR-2	26.1	0.16	0.45	1.74	0.16	0.46	1.75

表 5 SIBR 中异戊二烯 1,4-结构含量的精密度

试样	平均值	实验室内			实验室间		
	%	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SIBR-1	18.3	0.22	0.62	3.39	0.35	0.99	5.42
SIBR-2	31.3	0.21	0.60	1.92	0.29	0.83	2.66

表 6 SIBR 中异戊二烯 3,4-结构含量的精密度

试样	平均值	实验室内			实验室间		
	%	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)
SIBR-1	18.0	0.06	0.16	0.88	0.14	0.40	2.20
SIBR-2	11.8	0.09	0.25	2.08	0.11	0.32	2.74

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准的编号；
- b) 关于样品的详细说明；
- c) 所用仪器型号和实验条件；
- d) 试验结果；
- e) 规定方法的所有偏离；
- f) 试验日期。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)
微观结构的测定
GB/T 30914—2014

*

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(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50424 定价 16.00 元



GB/T 30914-2014

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107