



中华人民共和国国家标准

GB/T 40722.2—2021/ISO 21561-2:2016

苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR) 溶液聚合 SBR 微观结构的测定 第 2 部分:红外光谱 ATR 法

Styrene-butadiene rubber(SBR)—Determination of the microstructure of
solution-polymerized SBR—Part 2:FTIR with ATR method

(ISO 21561-2:2016, IDT)

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 仪器	1
5.1 红外光谱仪	1
5.2 ATR 附件	2
6 校准	2
6.1 红外光谱仪	2
6.2 ATR 附件	2
7 取样	2
8 测定 ATR 谱图的步骤	2
9 丁二烯微观结构和苯乙烯含量的测定	2
9.1 每个微观结构组分的吸光度测定	2
9.2 微观结构的计算	4
9.2.1 总则	4
9.2.2 吸收谱峰的基线校正	4
9.2.3 吸光度比值	4
9.2.4 二阶项	4
9.2.5 苯乙烯含量和微观结构的回归方程	4
9.2.6 微观结构的摩尔分数(%)	5
10 精密度	5
11 试验报告	5
附录 A (资料性) 通过实验室间试验方案得到的精密度结果	6
附录 B (资料性) 微观结构回归方程的获得	8
附录 C (资料性) 核磁法测定微观结构	10
参考文献	13

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 40722《苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR) 溶液聚合 SBR 微观结构的测定》的第2部分。GB/T 40722 已经发布了以下部分：

——第2部分：红外光谱 ATR 法。

本文件使用翻译法等同采用 ISO 21561-2:2016《苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR) 溶液聚合 SBR 微观结构的测定 第2部分：红外光谱 ATR 法》。

本文件增加了“术语和定义”一章。

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

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件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。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司、怡维怡橡胶研究院有限公司、中华化学工业有限公司、宁波海关技术中心。

本文件主要起草人：赵家琳、高杜娟、李晓银、张华强、秦鹏、李强、王超、顾拥军、徐善浩、孙枫。

引 言

微观结构含量直接影响溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(S-SBR)的加工应用性能,对指导 S-SBR 新产品开发、产品质量控制等具有重要意义。

随着分析检测技术的发展,¹H-NMR 法、红外光谱涂膜法、红外光谱 ATR 法等多种检测方法用于高聚物微观结构测定。

GB/T 40722 为测定溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶微观结构提供技术依据。

GB/T 40722 拟由两部分构成。

——第 1 部分:¹H-NMR 法和红外光谱涂膜法。目的在于满足采用核磁共振氢谱法和红外光谱涂膜法用户的测定需要。

——第 2 部分:红外光谱 ATR 法。目的在于满足采用红外光谱 ATR 法用户的测定需要。

苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)

溶液聚合 SBR 微观结构的测定

第 2 部分:红外光谱 ATR 法

警告——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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。

注意——本文件某些程序中可能涉及使用或生成对当地环境造成危害的物质,或可能产生废弃物,使用后应按照相应文件进行安全处理和处置。

1 范围

本文件描述了采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)衰减全反射(ATR)法测定溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(S-SBR)中丁二烯微观结构和苯乙烯含量的步骤。苯乙烯含量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-乙烯基结构含量是相对于丁二烯部分的摩尔分数(%)。

本文件适用于 S-SBR 生橡胶。

注 1: 对于含有聚苯乙烯或苯乙烯含量大于 45% 的 S-SBR,可能无法获得附录 A 中所示的精密度。

注 2: 本文件使用了“乙烯基”“反式”和“顺式”。通常乙烯基、反式和顺式表达方式如下:

——乙烯基:乙烯基单元、乙烯基键、1,2-单元、1,2-键、1,2-乙烯基单元或 1,2-乙烯基键;

——反式:1,4-反式单元、1,4-反式键、反式-1,4-单元或反式 1,4-键;

——顺式:1,4-顺式单元、1,4-顺式键、顺式-1,4-单元或顺式-1,4 键。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 1795 天然生胶和合成生胶 取样及其制样方法(Rubber, raw natural and raw synthetic—Sampling and further preparative procedures)

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

通过红外光谱 ATR 法获得 S-SBR 的红外光谱图。根据丁二烯单元每种微观结构和苯乙烯对应的特定波长处的吸光度,使用本文件中规定的公式,计算出每种组分的含量。

5 仪器

5.1 红外光谱仪

红外光谱应符合以下条件:

- 检测器: 氘化硫酸三甘肽(DTGS)或硫酸三甘肽(TGS);
- 扫描次数: 32 次;
- 分辨率: 2 cm^{-1} ;
- 波长范围: $600\text{ cm}^{-1} \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 。

5.2 ATR 附件

ATR 附件应符合以下条件:

- 类型: 单回路 ATR;
- 晶体: 金刚石;
- 入射角: 45° ;
- 样品夹具: 能够对样品保持恒定压力的凹形或扁平形样品夹具, 最好使用扭矩扳手。

6 校准

6.1 红外光谱仪

按照仪器使用手册设置红外光谱仪的光学台参数。

6.2 ATR 附件

将 ATR 附件安装在红外光谱仪的样品室, 按照仪器使用手册设置 ATR 附件的光学参数。

7 取样

7.1 按照 ISO 1795 的规定准备样品。

注: 填充常用油的样品不必抽提。

7.2 从样品中切一小块试样。试样表面应平整, 以便和 ATR 晶体良好接触, 试样尺寸和晶体大小基本一致, 通常为几个平方毫米。

8 测定 ATR 谱图的步骤

8.1 按照仪器使用手册设置红外光谱仪的仪器参数。

8.2 将 ATR 附件安装在红外光谱仪的样品室。

8.3 按照 5.1 的条件测定背景的红外光谱。

8.4 将试样(7.2)放在晶体上, 并尽可能完全与晶体表面接触。优先选择 5.2 中的样品夹具。试样与晶体接触的完全程度影响 ATR 的谱图质量。

8.5 按照 5.1 的条件测定试样的红外光谱。

8.6 在采集背景谱图和试样谱图的过程中, 为避免在波长 $668\text{ cm}^{-1} \sim 723\text{ cm}^{-1}$ 范围内因二氧化碳浓度变化对吸光度产生影响, 红外光谱仪样品室的气氛应保持一致。

9 丁二烯微观结构和苯乙烯含量的测定

9.1 每个微观结构组分的吸光度测定

在微观结构对应波数处测量其吸光度值见表 1, S-SBR 的典型 ATR 谱图见图 1。对于顺式结构,

其吸收峰比较弱,吸收峰的波数被聚合物中苯乙烯吸收峰影响。

表 1 S-SBR 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	内容
A10	苯乙烯	测量 $695\text{ cm}^{-1}\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度
A20	顺式结构	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 $720\text{ cm}^{-1}\sim 730\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度。 如果苯乙烯含量超过 30%,顺式吸收峰隐藏在苯乙烯的 2 个较大吸收峰(约 698 cm^{-1} 和约 758 cm^{-1})之间,这种情况下,测量 726 cm^{-1} 处的吸收值
A30	苯乙烯	测量 $755\text{ cm}^{-1}\sim 761\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度
A40	乙烯基结构	测量 $905\text{ cm}^{-1}\sim 912\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度
A50	反式结构	测量 $962\text{ cm}^{-1}\sim 967\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度
A60	乙烯基结构	测量 $991\text{ cm}^{-1}\sim 996\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱峰最高处的吸光度
A70	基线	测量在 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度作为零点

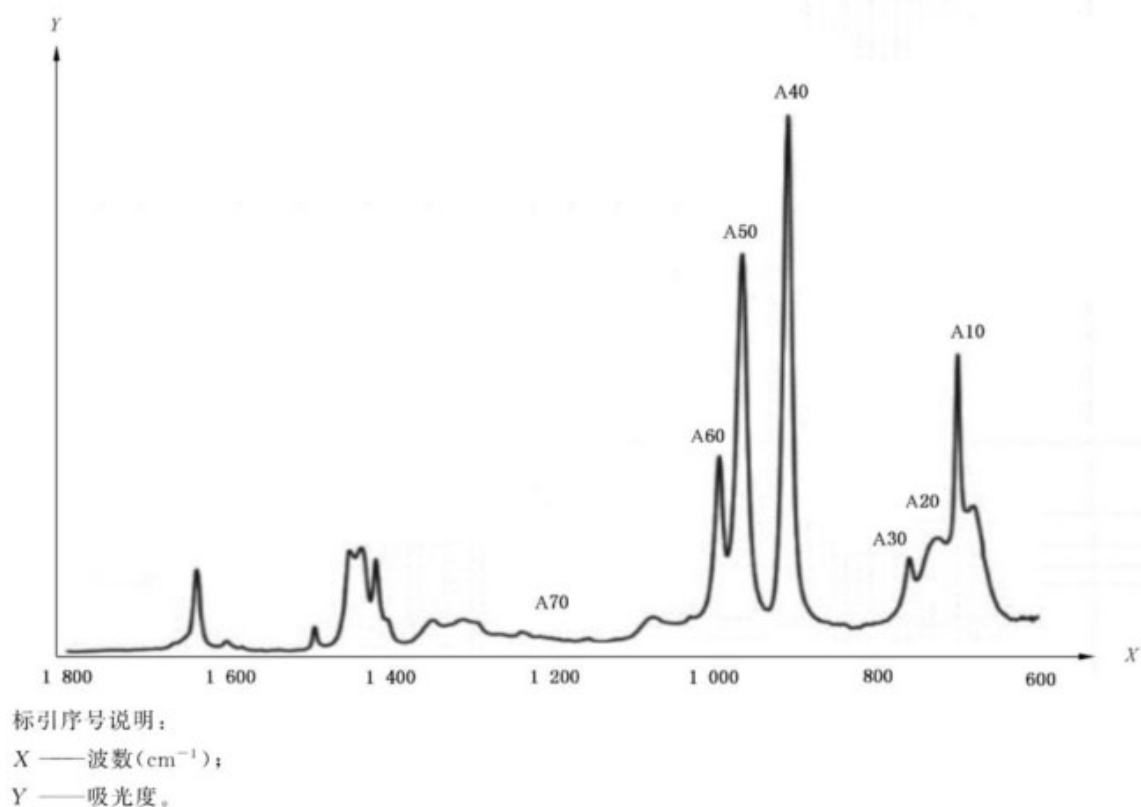


图 1 S-SBR 的典型 ATR 谱图

9.2 微观结构的计算

9.2.1 总则

用回归方程和样品的 ATR 谱图在对应波数处的吸光度值计算 S-SBR 的微观结构。通过对已知微观结构的各种 S-SBR 样品的 ATR 谱图统计研究,获得回归方程(见附录 B)。ATR 谱图经过基线校正后,得到各个吸收谱峰的吸光度比值作为微观结构计算的参数。将这些参数代入回归方程计算微观结构。

9.2.2 吸收谱峰的基线校正

按公式(1)~公式(6)校正基线,得到每一个谱峰校正后的吸光度 $A_{11} \sim A_{61}$ 。

$$A_{11} = A_{10} - A_{70} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$A_{21} = A_{20} - A_{70} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$A_{31} = A_{30} - A_{70} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$A_{41} = A_{40} - A_{70} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$A_{51} = A_{50} - A_{70} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$A_{61} = A_{60} - A_{70} \quad \dots\dots\dots (6)$$

9.2.3 吸光度比值

通过公式(7)~公式(12),得到吸光度的比值 $A_{12} \sim A_{62}$ 。

$$A_{12} = A_{11} / (A_{11} + A_{21} + A_{31} + A_{41} + A_{51} + A_{61}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$A_{22} = A_{21} / (A_{11} + A_{21} + A_{31} + A_{41} + A_{51} + A_{61}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$A_{32} = A_{31} / (A_{11} + A_{21} + A_{31} + A_{41} + A_{51} + A_{61}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$A_{42} = A_{41} / (A_{11} + A_{21} + A_{31} + A_{41} + A_{51} + A_{61}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$A_{52} = A_{51} / (A_{11} + A_{21} + A_{31} + A_{41} + A_{51} + A_{61}) \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$A_{62} = A_{61} / (A_{11} + A_{21} + A_{31} + A_{41} + A_{51} + A_{61}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

9.2.4 二阶项

二阶项是通过 $A_{12} \sim A_{62}$ 的平方计算得到。

9.2.5 苯乙烯含量和微观结构的回归方程

每种微观结构组分含量以质量分数(%)计,用回归方程公式(13)~公式(16)来表示。

$$\begin{aligned} S_m = & 9.0 + 12.9 \times A_{12} + 25.9 \times (A_{12})^2 - 111.2 \times A_{22} + 412.5 \times (A_{22})^2 + 105.0 \\ & \times A_{32} + 891.9 \times (A_{32})^2 - 0.5 \times A_{42} - 21.5 \times (A_{42})^2 - 30.7 \times A_{52} + 28.9 \times (A_{52})^2 \\ & + 24.5 \times A_{62} - 47.2 \times (A_{62})^2 \quad \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_m = & 32.9 + 5.3 \times A_{12} - 12.9 \times (A_{12})^2 - 183.6 \times A_{22} + 1\,168.4 \times (A_{22})^2 + 13.2 \\ & \times A_{32} - 572.5 \times (A_{32})^2 + 33.7 \times A_{42} + 3.5 \times (A_{42})^2 - 90.5 \times A_{52} + 33.5 \times (A_{52})^2 \\ & + 129.6 \times A_{62} + 168.9 \times (A_{62})^2 \quad \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_m = & 42.5 - 16.3 \times A_{12} - 18.8 \times (A_{12})^2 + 61.4 \times A_{22} - 1\,368.2 \times (A_{22})^2 - 65.1 \\ & \times A_{32} - 127.7 \times (A_{32})^2 - 19.6 \times A_{42} + 14.9 \times (A_{42})^2 + 93.3 \times A_{52} - 13.9 \times (A_{52})^2 \\ & - 129.8 \times A_{62} - 116.6 \times (A_{62})^2 \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_m = & 15.6 - 1.9 \times A_{12} + 5.8 \times (A_{12})^2 + 233.5 \times A_{22} - 212.6 \times (A_{22})^2 - 53.1 \\ & \times A_{32} - 191.7 \times (A_{32})^2 - 13.6 \times A_{42} + 3.1 \times (A_{42})^2 + 27.9 \times A_{52} - 48.5 \times (A_{52})^2 \end{aligned}$$

$$-24.3 \times A62 - 5.1 \times (A62)^2 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

S_m ——S-SBR 中苯乙烯的含量,用质量分数(%)表示;

V_m ——S-SBR 中乙烯基结构的含量,用质量分数(%)表示;

T_m ——S-SBR 中反式结构的含量,用质量分数(%)表示;

C_m ——S-SBR 中顺式结构的含量,用质量分数(%)表示。

9.2.6 微观结构的摩尔分数(%)

对于丁二烯部分,微观结构的组分含量以摩尔分数(%)计,按照公式(17)~公式(19)计算。

$$V = V_m / (V_m + T_m + C_m) \times 100 \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$T = T_m / (V_m + T_m + C_m) \times 100 \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$C = C_m / (V_m + T_m + C_m) \times 100 \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

V ——丁二烯部分乙烯基结构的含量,用摩尔分数(%)表示;

T ——丁二烯部分反式结构的含量,用摩尔分数(%)表示;

C ——丁二烯部分顺式结构的含量,用摩尔分数(%)表示。

10 精密度

通过实验室间试验方案得到的精密度结果见附录 A。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本文件编号;
- b) 试验样品的详细说明:
 - 1) 样品及其来源的描述;
 - 2) 如果需要,从样品中取出试样的制备方法;
- c) 本文件未规定的试验细节,包括操作;
- d) 测定结果:
 - 1) 试验样品的数量;
 - 2) 测定结果用质量分数/摩尔分数表示,结果保留到小数点后一位;
- e) 试验日期。

附录 A

(资料性)

通过实验室间试验方案得到的精密度结果

A.1 总则

2014 年实施了以下实验室间试验方案(ITP)。
按照 ISO/TR 9272 的规定计算重复性和再现性值。ISO/TR 9272 也给出了精密度的概念和术语。

A.2 ITP 精密度结果

A.2.1 程序的说明

2014 年,日本组织开展了 ITP 试验。由一个实验室准备试样并寄往 16 个参加的实验室。
使用了两种 S-SBR,分别编号为 S-33 和 S-34。

表 A.1~表 A.4 中给出了这些精密度数据所基于的实验室数量。这些表中标注的参与实验室数量是删除了离群值实验室以后的最终数量。

ITP 试验是在连续两周内完成的。在规定的一周内,每类橡胶试样的背景和样品测定应在一天内完成,每个样品测定两次。

在第二周,重复测定背景和样品,测定两次。在这些试验数据的基础上分析数据。

A.2.2 精密度结果

精密度结果见表 A.1~表 A.4。

重复性:表 A.1~表 A.4 给出了方法的重复性(r)。两次独立试验结果之差大于该值应视为可疑值,需进行适当的检查。

再现性:表 A.1~表 A.4 给出了方法的再现性(R)。实验室间两次独立试验结果之差大于该值应视为可疑值,需进行适当的检查。

若没有文件证明精密度评价结果适用于所测试的产品和材料,则 ITP 获得的精密度结果不应作为接受或拒绝被测材料的依据。

表 A.1~表 A.4 中所用符号定义如下:

- s_r ——重复性标准差(以测量单位表示);
- r ——重复性(以测量单位表示);
- (r) ——重复性(以平均值的百分数表示);
- s_R ——再现性标准差(以测量单位表示);
- R ——再现性(以测量单位表示);
- (R) ——再现性(以平均值的百分数表示)。

表 A.1 S-SBR 中苯乙烯含量的精密度数据

试样	平均值 %	实验室内			实验室间			实验室 数量 ^a
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	
S-33	24.8	0.80	0.65	2.61	0.64	1.80	7.27	14
S-34	34.5	0.12	0.35	1.00	0.60	1.69	4.91	15
^a 剔除了离群值后的实验室数量(ITP 的总实验室数量是 16 个)。								

表 A.2 S-SBR 中乙烯基含量的精密度数据

试样	平均值 %	实验室内			实验室间			实验室 数目 ^a
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	
S-33	61.1	0.35	1.00	1.64	0.80	2.25	3.69	14
S-34	42.3	0.20	0.55	1.31	0.81	2.30	5.44	15
^a 剔除了离群值后的实验室数量(ITP 的总实验室数量是 16 个)。								

表 A.3 S-SBR 反式结构含量的精密度数据

试样	平均值 %	实验室内			实验室间			实验室 数目 ^a
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	
S-33	21.9	0.16	0.45	2.07	0.26	0.73	3.35	12
S-34	33.8	0.14	0.38	1.13	0.47	1.34	3.97	12
^a 剔除了离群值后的实验室数量(ITP 的总实验室数量是 16 个)。								

表 A.4 S-SBR 顺式结构含量的精密度数据

试样	平均值 %	实验室内			实验室间			实验室 数目 ^a
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	
S-33	17.0	0.21	0.58	3.43	0.74	2.10	12.38	13
S-34	23.5	0.24	0.69	2.95	0.95	2.69	11.45	13
^a 剔除了离群值后的实验室数量(ITP 的总实验室数量是 16 个)。								

附 录 B
(资料性)
微观结构回归方程的获得

- B.1** 用于测定微观结构的回归方程是通过偏最小二乘法(PLS)得到的。
- B.2** 通过¹H-NMR 和¹³C-NMR 分析表 B.1 中所列的 19 个已知微观结构的 S-SBR 样品。
按照附录 C 测定苯乙烯、乙烯基结构、反式结构和顺式结构的含量。3 个实验室完成测定,测定结果取平均值。通过核磁得到的结果作为偏最小二乘法回归分析的反应变量。
- B.3** 按照第 8 章测定样品的 ATR 谱图。由 7 家实验室完成测定。
- B.4** 按照 9.1~9.2.3,将 ATR 谱图的测量吸光度转化为吸光度的比值。
- B.5** 按照 A12~A62 的平方计算出二阶项。A12~A62 和这 6 个平方值,作为偏最小二乘法回归分析的解釋变量(见 9.2.4)。
- B.6** 第 9 章中测定微观结构的公式(13)~公式(16),通过下面的方式获得。
- a) 使用已有的偏最小二乘法回归方程。
 - b) 通过 B.2 中核磁法获得的 19 个样品的苯乙烯、乙烯基结构、反式结构和顺式结构含量用于偏最小二乘法的变量。
 - c) 由不同实验室 ATR 光谱吸光度获得的 B.5 中数值用于偏最小二乘法的解释变量。
 - d) 由偏最小二乘法回归分析获得的系数,用于公式(13)~公式(16)中苯乙烯、乙烯基结构、反式结构和顺式结构的系数。

表 B.1 用于偏最小二乘法回归分析的样品微观结构

样品	苯乙烯 %	乙烯基结构 %	反式结构 %	顺式结构 %
R-01	18.1	10.2	52.2	37.6
R-02	25.7	10.3	53.8	35.9
R-03	20.7	62.8	21.4	15.7
R-04	4.8	20.1	46.4	33.5
R-05	23.2	32.6	42.2	25.2
R-06	13.4	48.1	30.9	21.0
R-07	0.0	10.6	51.9	37.5
R-08	24.8	34.5	39.7	25.8
R-09	41.4	46.1	31.2	22.7
R-10	34.7	56.4	24.0	19.5
R-11	36.3	41.3	33.9	24.8
R-12	41.9	34.5	39.8	25.7
R-13	26.2	9.9	53.7	36.4
R-14	0.0	55.9	24.6	19.5
R-15	0.0	70.5	16.7	12.8
R-16	8.6	37.3	37.8	24.9

表 B.1 用于偏最小二乘法回归分析的样品微观结构（续）

样品	苯乙烯 %	乙烯基结构 %	反式结构 %	顺式结构 %
R-17	4.9	77.2	12.5	10.4
R-18	25.5	49.2	29.2	21.7
R-19	29.7	30.0	44.6	25.4
注：微观结构的数值由 ¹ H-NMR 和 ¹³ C-NMR 光谱法获得。				

附录 C

(资料性)

核磁法测定微观结构

C.1 总则

通过¹H-NMR 和¹³C-NMR 光谱法获得的 19 个样品的苯乙烯含量、丁二烯 3 种微观结构含量,用于建立回归方程。

C.2 通过¹H-NMR 测定苯乙烯、乙烯基结构及反式结构和顺式结构的总和

按照 ISO 21561-1:2015 中 3.6 的规定,通过¹H-NMR 测定苯乙烯含量、乙烯基结构及反式结构和顺式结构的总和。增加使用了公式(C.1)和公式(C.2)。

$$V_m = (100 - S_m) \times V / (V + G) \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

$$G_m = 100 - S_m - V_m \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

V_m ——S-SBR 中乙烯基结构的含量,用质量分数(%)表示;

S_m ——S-SBR 中苯乙烯的含量,用质量分数(%)表示;

V ——S-SBR 中丁二烯部分乙烯基的含量,用摩尔分数(%)表示;

G ——S-SBR 中丁二烯部分反式结构和顺式结构的含量总和,用摩尔分数(%)表示;

G_m ——S-SBR 中反式结构和顺式结构的含量总和,用质量分数(%)表示。

C.3 通过¹³C-NMR 测定反式结构、顺式结构C.3.1 ¹³C-NMR 的测定条件

使用 1 台 400 M 核磁和 2 台 500 M 核磁,按照下面的条件得到核磁的碳谱:

——溶剂:氘代氯仿,纯度大于 99.8%,含 0.03%的四甲基硅烷(TMS)作为内标;

——样品浓度:50 mg/mL;

——模式:氢完全去耦。

注:对于碳谱的定量分析,基本上都使用“反转门控去耦”。本方法中,通常使用“氢完全去耦”进行定量分析。因为用作定量分析的反式亚甲基和顺式亚甲基的碳原子,核极化效应的差异很小(因为这些亚甲基碳原子通常当做磁等同)。实际上,使用“氢完全去耦”法和“反转门控去耦”法得到的测定结果相差不大,如表 C.1 所示。

——测量温度:室温;

——数据点的个数:32 k;

——偏移量:100 ppm;

——谱宽:250 ppm;

——脉冲角度:30°;

——脉冲间隔时间:3 s;

——扫描次数:5 000 次;

——空扫次数:4 次;

——旋转速度:15 Hz;

——调节内标(TMS)的共振峰在 0 ppm。

表 C.1 不同测定模式下反式和顺式含量的比较

模式	反转门控去耦(通常用于定量)	氢完全去耦(通常用于定性)
反式(摩尔分数)/%	63,2	62,4
顺式(摩尔分数)/%	36,8	37,6

C.3.2 碳谱分析

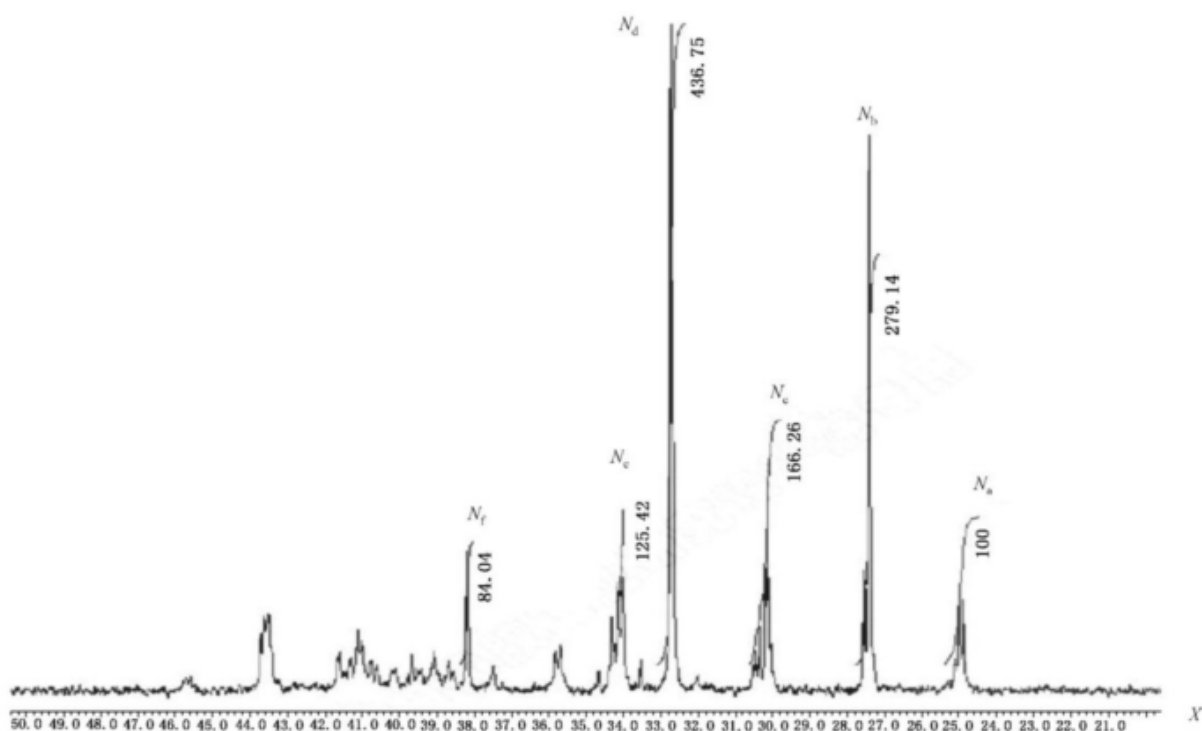
每一个积分面积的定义见表 C.2。

图 C.1 给出了碳谱中面积 $N_a \sim N_f$ 的示例。

每一个面积 $N_a \sim N_f$ 的积分值用来测定反式和顺式的含量。

表 C.2 信号积分面积的限定

面积	信号积分范围
N_a	从约 24.7 ppm 处的最小强度点到约 25.6 ppm 处的最小强度点
N_b	从约 27.1 ppm 处的最小强度点到约 27.7 ppm 处的最小强度点
N_c	从约 29.8 ppm 处的最小强度点到约 30.7 ppm 处的最小强度点
N_d	从约 32.4 ppm 处的最小强度点到约 33.0 ppm 处的最小强度点
N_e	从约 33.8 ppm 处的最小强度点到约 34.2 ppm 处的最小强度点
N_f	从约 38.05 ppm 处的最小强度点到约 38.35 ppm 处的最小强度点



标引序号说明:

X ——化学位移(ppm);

$N_a \sim N_f$ ——信号积分面积。

图 C.1 S-SBR 的核磁共振谱图示例

C.3.3 反式和顺式含量的测定

反式和顺式含量按照公式(C.3)和公式(C.4)计算。公式(C.3)和公式(C.4)使用了 C.3.2 中峰面积 $N_a \sim N_f$ 和公式(C.2)得到的 G_m 。

$$T_m = \frac{N_c + \frac{N_d - N_e + N_f}{2}}{N_a + \frac{N_b}{2} + N_c + \frac{N_d - N_e + N_f}{2}} \times G_m \quad \text{..... (C.3)}$$

$$C_m = \frac{N_a + \frac{N_b}{2}}{N_a + \frac{N_b}{2} + N_c + \frac{N_d - N_e + N_f}{2}} \times G_m \quad \text{..... (C.4)}$$

式中:

T_m ——S-SBR 中反式结构的含量,用质量分数(%)表示;

G_m ——由公式(C.2)得到的 S-SBR 中反式结构和顺式结构的含量总和,用质量分数(%)表示;

C_m ——S-SBR 中顺式结构的含量,用质量分数(%)表示。

参 考 文 献

- [1] ISO 21561-1:2015 Styrene-butadiene rubber (SBR)—Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR—Part 1:1H-NMR and IR with cast-film
- [2] ISO/TR 9272:2005 Rubber and rubber products—Determination of precision for test method standards
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)
溶液聚合 SBR 微观结构的测定
第 2 部分:红外光谱 ATR 法

GB/T 40722.2—2021/ISO 21561-2:2016

*

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.org.cn

服务热线:400-168-0010

2021 年 10 月第一版

*

书号:155066 • 1-68531

版权专有 侵权必究



GB/T 40722.2-2021