



# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX 20XX

## 硅橡胶 苯基和乙烯基含量的测定 核磁共振氢谱法

Silicone rubber - Determination of phenyl and vinyl content -  $^1\text{H-NMR}$   
method

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 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。

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（SAC/TC 35）归口。

本文件起草单位：

本文件起草人：

# 硅橡胶 苯基和乙烯基含量的测定 核磁共振氢谱法

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。

## 1 范围

本文件规定了采用核磁共振氢谱法测定硅橡胶中苯基和乙烯基含量的方法。

本文件适用于侧链上含有苯基的单苯基甲基乙烯基硅橡胶生胶（MPMVS）、二苯基甲基乙烯基硅橡胶生胶（DPMVS）及侧链不含苯基的甲基乙烯基硅橡胶生胶（MVS），不适用于苯撑硅橡胶。

## 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。

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法

ISO 19983 橡胶试验方法精密度的确定

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 方法概要

将一定量的硅橡胶生胶样品溶解于氘代四氢呋喃中，在规定的参数条件下，测定试样的核磁共振氢谱，得到苯基、乙烯基及甲基中不同质子的峰面积。通过不同化学环境下质子的化学位移及积分面积值来确定硅橡胶中苯基和乙烯基的含量。

## 5 试剂

氘代四氢呋喃（C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O）：纯度大于99.5%（摩尔分数），不含内标，NMR级。

## 6 仪器和设备

6.1 核磁共振波谱仪：400MHz或更高频率的傅里叶变换核磁共振波谱仪（FT-NMR）。

6.2 分析天平：精度为0.1mg。

6.3 样品管：外径为5mm。

## 7 取样

按GB/T15340的规定取样。

## 8 试验步骤

- 8.1 取30mg~50mg硅橡胶试样,用0.5mL~0.6mL氘代四氢呋喃在室温下充分溶解,并转移到样品管(6.3)中,在24小时内进行检测。
- 8.2 设定核磁共振氢谱分析条件:
- 脉冲程序: 单脉冲;
  - 试验温度: 室温;
  - 中心频率: 6.1ppm;
  - 扫描宽度: 20ppm;
  - 空扫次数: 4次;
  - 延迟时间: 20 s;
  - 采集时间: 12 s;
  - 扫描次数: 128次;
  - 脉冲角度: 90°。
- 8.3 将充分溶解的样品放入核磁共振波谱仪内进行测定。对收集到的自由感应衰减信号(FID)进行傅里叶变换、相位校正及基线校正,并根据溶剂峰的化学位移以3.58ppm定标。
- 8.4 按表1将谱图出峰准确积分。表1所列S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>是对硅橡胶样品溶液在核磁共振氢谱中积分面积的化学位移限定。图1所示为S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>在核磁共振氢谱中积分面积的典型图。

表1 信号积分面积的化学位移限定

| 面积             | 信号积分范围             |
|----------------|--------------------|
| S <sub>1</sub> | 9.0 ppm ~ 6.3 ppm  |
| S <sub>2</sub> | 6.2 ppm ~ 5.6 ppm  |
| S <sub>3</sub> | 1.0 ppm ~ -1.7 ppm |

注: 以上积分范围仅供参考,具体情况具体分析。

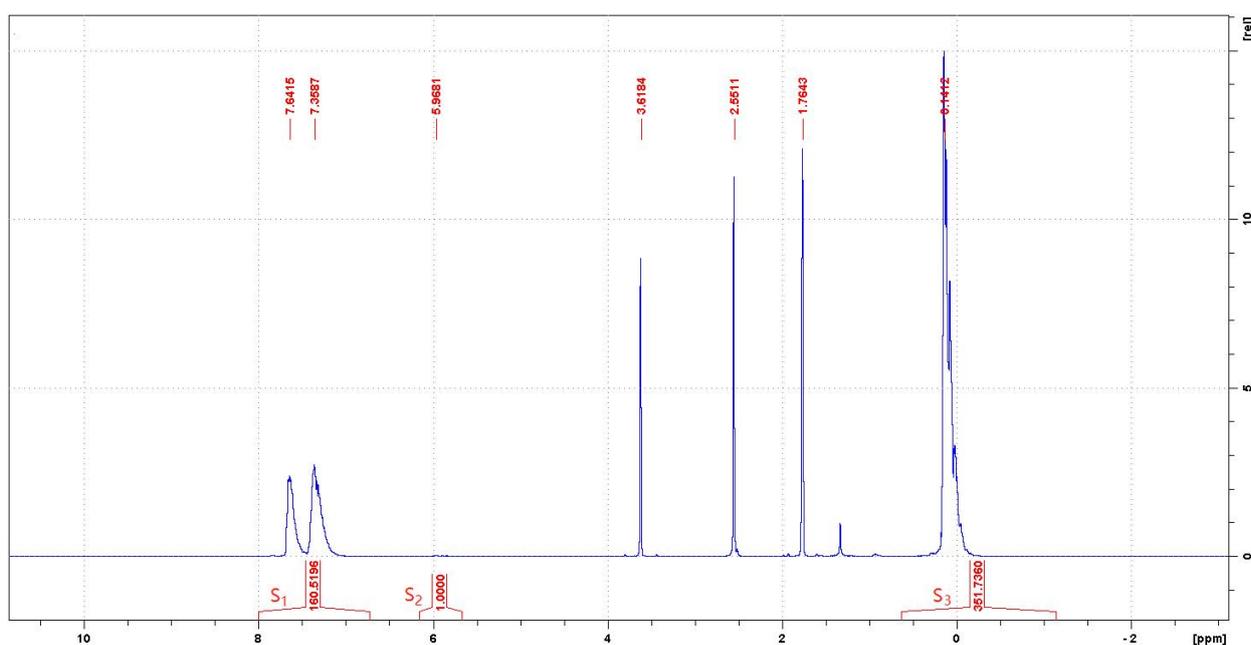


图1 典型的核磁共振氢谱

## 9 结果计算

### 9.1 总则

$S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 分别对应硅橡胶中，苯基氢、乙烯氢和甲基氢的出峰积分面积。各基团中质子氢的个数如表2所示。

表2 各基团中质子氢的数量

| 基团类型 | 氢质子数量 | 积分面积  |
|------|-------|-------|
| 苯基   | 5     | $S_1$ |
| 乙烯基  | 3     | $S_2$ |
| 甲基   | 3     | $S_3$ |

### 9.2 苯基和乙烯基含量计算

含有甲基链节、乙烯基链节和单苯基链节的硅橡胶，苯基含量按式（1）计算：

$$w_{p,1} = \frac{6S_1}{3S_1 + 5S_2 + 5S_3} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

含有甲基链节、乙烯基链节和二苯基链节的硅橡胶，苯基含量按式（2）计算：

$$w_{p,2} = \frac{3S_1}{3S_1 + 5S_2 + 5S_3} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

含有甲基链节、乙烯基链节和苯基链节的硅橡胶，乙烯基含量按式（3）计算：

$$w_v = \frac{10S_2}{3S_1 + 5S_2 + 5S_3} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

计算结果用百分含量表示，苯基含量保留到小数点后两位，乙烯基含量保留到小数点后3位；式中：

$w_{p,1}$ —含有甲基链节、乙烯基链节和单苯基链节的硅橡胶中苯基的含量，%；

$w_{p,2}$ —含有甲基链节、乙烯基链节和二苯基链节的硅橡胶中苯基的含量，%；

$w_v$ —含有甲基链节、乙烯基链节和苯基链节的硅橡胶中乙烯基的含量，%；

$S_1$ —苯基<sup>1</sup>H吸收峰的积分面积；

$S_2$ —乙烯基<sup>1</sup>H吸收峰的积分面积；

$S_3$ —甲基<sup>1</sup>H吸收峰的积分面积；

## 10 精密度

10.1 根据ISO 19983:2022的规定确定此测试方法的精密度，测得的结果见表3~表7。

本试验方法的精密度可以用下列参数表示：

$S_r$ ：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。

10.2 表3~表7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6个实验室参加了精密度实验，实验室对6种不同的硅橡胶生胶试样进行2次重复测定。

表3 MPMVS试样的苯基含量

| 试样      | 平均值%  | 实验室内           |       |       | 实验室间           |       |       |
|---------|-------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
|         |       | s <sub>r</sub> | r     | (r)   | s <sub>R</sub> | R     | (R)   |
| MPMVS-1 | 17.37 | 0.016          | 0.046 | 0.093 | 0.012          | 0.034 | 0.069 |
| MPMVS-2 | 32.23 | 0.016          | 0.044 | 0.048 | 0.028          | 0.080 | 0.088 |

表4 MPMVS试样的乙烯基含量

| 试样      | 平均值%  | 实验室内           |       |       | 实验室间           |       |       |
|---------|-------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
|         |       | s <sub>r</sub> | r     | (r)   | s <sub>R</sub> | R     | (R)   |
| MPMVS-1 | 0.400 | 0.004          | 0.011 | 0.972 | 0.004          | 0.012 | 1.058 |
| MPMVS-2 | 0.389 | 0.001          | 0.002 | 0.196 | 0.003          | 0.009 | 0.798 |

表5 DPMVS试样的苯基含量

| 试样      | 平均值%  | 实验室内           |       |       | 实验室间           |       |       |
|---------|-------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
|         |       | s <sub>r</sub> | r     | (r)   | s <sub>R</sub> | R     | (R)   |
| DPMVS-1 | 4.212 | 0.011          | 0.031 | 0.257 | 0.008          | 0.023 | 0.191 |
| DPMVS-2 | 10.82 | 0.024          | 0.066 | 0.217 | 0.029          | 0.082 | 0.266 |

表6 DPMVS试样的乙烯基含量

| 试样      | 平均值%  | 实验室内           |       |       | 实验室间           |       |       |
|---------|-------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
|         |       | s <sub>r</sub> | r     | (r)   | s <sub>R</sub> | R     | (R)   |
| DPMVS-1 | 1.424 | 0.002          | 0.006 | 0.136 | 0.004          | 0.012 | 0.289 |
| DPMVS-2 | 0.410 | 0.002          | 0.007 | 0.597 | 0.008          | 0.022 | 1.866 |

表7 MVS试样的乙烯基含量

| 试样    | 平均值%  | 实验室内           |       |       | 实验室间           |       |       |
|-------|-------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
|       |       | s <sub>r</sub> | r     | (r)   | s <sub>R</sub> | R     | (R)   |
| MVS-1 | 0.210 | 0.004          | 0.010 | 1.642 | 0.004          | 0.012 | 1.928 |
| MVS-2 | 0.075 | 0.003          | 0.007 | 3.526 | 0.002          | 0.007 | 3.058 |

10.3 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。

10.4 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。

## 11 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本文件的编号；
  - b) 关于样品的详细说明；
  - c) 使用仪器型号和实验条件；
  - d) 试验结果；
  - e) 本文件或引用文件中未包括的任何自选操作；
  - f) 试验日期。
-