

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

环氧化天然橡胶 使用核磁共振波谱法 测定环氧化度和开环度

Epoxidized natural rubber—Determination of epoxidation and ring
opening level by NMR spectrometry

(ISO 5260:2023, MOD)

(征求意见稿)

(本草案完成时间：2026-07-06)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 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 2

5 试剂 2

6 仪器 2

7 试验步骤 2

8 计算 3

9 精密度 3

10 试验报告 3

附录 A（资料性） ENR25 和 ENR50 的核磁共振氢谱图 4

附录 B（资料性） 精密度 5

参考文献 7

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。

本文件修改采用 ISO 5260:2023《环氧化天然橡胶 使用核磁共振波谱法测定环氧化度和开环度》。

本文件与 ISO 5260:2023 的主要技术差异及其原因如下：

- 更改了样品称量规定（7.1.1，ISO 5260:2023 的 7.1.1），以准确规范样品量；
- 更改了环氧化度和开环度的计算公式（见第 8 章，ISO 5260:2023 的第 8 章），以符合 GB/T 20001.4—2015 的规定。

本文件做了下列编辑性改动：

- 增加了警示（见警示）；
- 更改了术语的来源（见 3.1、3.2 和 3.3，ISO 5260:2023 的 3.1、3.2 和 3.3）；
- 增加了试剂的 CAS 号（见第 5 章）；
- 根据重新组织的实验室间试验结果，更改了精密度数据（见附录 B）。

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标准化技术委员会（SAC/TC 35）归口。

本文件起草单位：中国热带农业科学院农产品加工研究所、广西大学、上海海关工业品与原材料检测技术中心、武汉中科牛津波谱技术有限公司。

本文件主要起草人：汪月琼、杨文超、付颖懿、刘宏超、颜贤忠、林文锭、李一民、王蕊。

引 言

环氧化天然橡胶（ENR）是一种由天然橡胶（NR）衍生的改性橡胶。改性过程是通过将氧原子引入天然橡胶不饱和分子中而实现。这一化学反应产生由环状三元醚组成的环氧乙烷或环氧化物。根据改性程度，目前有几级级别的 ENR，例如 ENR 25[环氧化度为 25%（摩尔分数）]和 ENR 50[环氧化度为 50%（摩尔分数）]。

ENR 应用广泛，包括轮胎、支座和粘合剂等。环氧化度和开环度是检验 ENR 质量的重要指标。多种技术可用于环氧化度的定量，例如元素分析（碳、氢和氧），红外光谱（IR），质子（ ^1H ）和碳（ ^{13}C ）核磁共振（NMR）波谱以及化学滴定法。

本文件描述了一种使用质子（ ^1H ）核磁共振（NMR）波谱法测定 ENR 生胶环氧化度和开环度的定量方法。本试验方法是 GB/T XXXX 的重要支持文件，因为在 ENR 规格要求中包含了这些性能指标。本文件通过规范 ENR 环氧化度和开环度的测定方法，将有利于 ENR 的贸易。

环氧化天然橡胶 使用核磁共振波谱法测定环氧化度和开环度

1 范围

本文件描述了一种使用质子 (^1H) 核磁共振 (NMR) 波谱法测定环氧化天然橡胶 (ENR) 环氧化度和开环度的定量方法。

本文件适用于市售所有级别的 ENR。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

环氧化天然橡胶 epoxidized natural rubber; ENR

通过环氧化反应, 在顺式-1,4-聚异戊二烯的双键结构上添加氧原子形成环状三元醚 (C-O-C) 的化学改性天然橡胶。

[来源: GB/T XXXX—XXXX, 3.1]

3.2

环氧化度 epoxidation level

NR 结构中环氧基团 (C-O-C) 的水平或程度。

[来源: GB/T XXXX—XXXX, 3.4]

3.3

开环度 ring opening level

由于天然橡胶结构中环氧反应的不受控条件形成次级副产物而导致的开环水平或程度。

[来源: GB/T XXXX—XXXX, 3.5]

3.4

ENR 25

环氧基团含量为 25% (摩尔分数) 的环氧化天然橡胶。

3.5

ENR 50

环氧基团含量为 50% (摩尔分数) 的环氧化天然橡胶。

4 原理

^1H NMR 技术用于选择性的鉴别和定量 NR 和 ENR 的特征氢原子。将 ENR 生胶溶解在氘代氯仿溶剂中，使用 NMR 波谱仪对溶液进行测定。通过将来自环氧基团的质子积分面积和来自开环产物的质子积分面积分别除以天然橡胶、环氧基团和开环产物质子的总积分面积确定环氧化度和开环度。

5 试剂

5.1 氘代氯仿(CDCl_3) (CAS 号: 865-49-6)，含有以质量计 0.03% 的四甲基硅烷 (TMS) (CAS 号: 75-76-3) 作为内标。 CDCl_3 的纯度应 $\geq 99.8\%$ 。

6 仪器

6.1 分析天平，精确至 0.1 mg。

6.2 样品瓶。

6.3 NMR 样品管。

6.4 巴斯德 (Pasteur) 吸量管。

6.5 NMR 波谱仪，共振频率超过 100 MHz 的傅里叶变换核磁共振 (FT-NMR) 波谱仪，推荐采用下列参数：

- 探头： ^1H ；
- 脉冲角度： 45° ；
- 脉冲延迟：5 s；
- 扫描次数：256 次。

6.6 数据系统，使用采集和数据处理软件。

7 试验步骤

7.1 样品制备

7.1.1 用分析天平 (6.1) 称取约 25 mg~30 mg ENR 样品，精确至 0.1 mg，放入样品瓶 (6.2) 中。

7.1.2 将约 2 mL CDCl_3 (5.1) 加入该样品瓶中，摇晃几次。

7.1.3 样品避光溶解 16 h~24 h。

7.1.4 使用巴斯德吸量管 (6.4) 将约 1 mL 液体样品转移到 NMR 样品管 (6.3) 中。盖上样品管，摇晃几次。

尽量避免带入固体，因为固体会导致 NMR 峰变宽，并可能影响结果。

7.2 NMR 测量

7.2.1 将 NMR 样品管放入 NMR 波谱仪 (6.5) 中，并使用推荐参数分析样品。

7.2.2 获取自由感应衰减信号 (FID)，并用傅里叶变换获取波谱。见图 A.1 和图 A.2。

7.2.3 将 TMS 的化学位移以 0.0 ppm 定标。

7.2.4 对谱图进行基线校正。对谱图进行积分并记录以下区域的积分值：

- I_1 NR 亚甲基质子面积 (5.3 ppm~5.0 ppm)；
- I_2 ENR 环氧基的亚甲基质子面积 (2.9 ppm~2.6 ppm)；

—— I_3 ENR 呋喃质子面积 (3.8 ppm~4.0 ppm) ;

—— I_4 ENR 羟基质子面积 (3.3 ppm~3.5 ppm) 。

8 计算

环氧化度 (E) 和开环度 (Q_r) 以摩尔分数按公式 (1) 和 (2) 计算, 结果精确至小数点后一位。

$$E = \frac{I_2}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_r = \frac{I_3 + I_4}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

E ——环氧化度;

I_1 ——NR 亚甲基质子面积;

I_2 ——ENR 环氧基的亚甲基质子面积;

I_3 ——ENR 呋喃质子面积;

I_4 ——ENR 羟基质子面积;

Q_r ——开环度。

9 精密度

见附录 B。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 本文件编号;
- 识别样品所需的全部细节;
- 取样方法;
- I_1 , I_2 , I_3 , I_4 的值, 环氧化度 (E) 和开环度 (Q_r);
- 测定过程中观察到的任何异常现象;
- 不包括在本文件中的任何操作, 以及被认为是供选择的任何操作, 如与指定参数 (6.5) 不同的 NMR 参数;
- 试验日期。

附 录 A
(资料性)
ENR25 和 ENR50 的核磁共振氢谱图

附录 A 给出了核磁共振波谱仪获得的谱图示例。

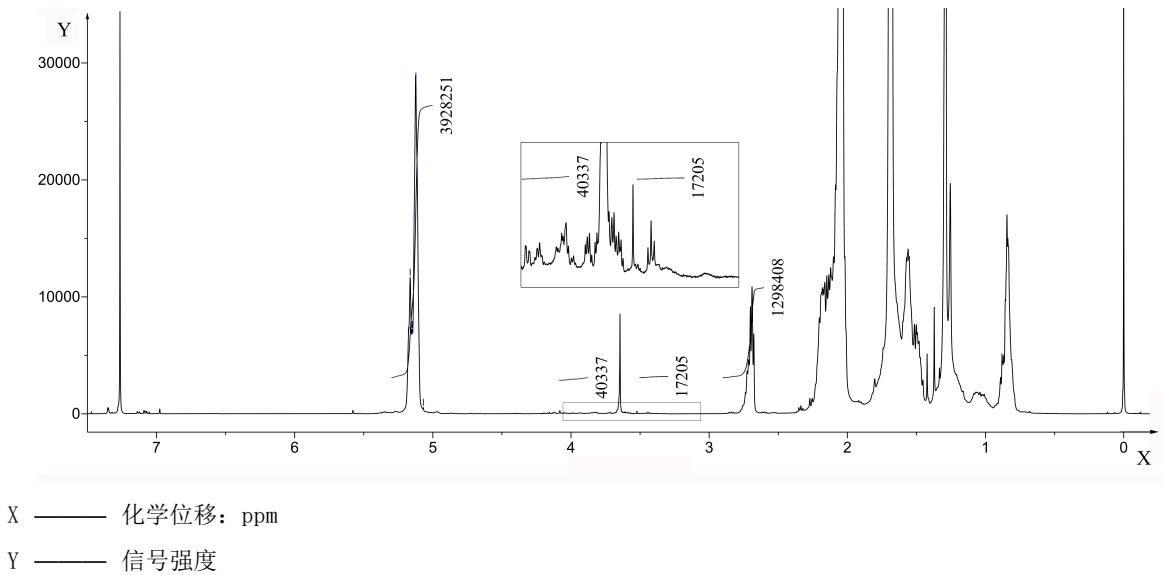


图 A. 1 ENR 25 的核磁共振氢谱图

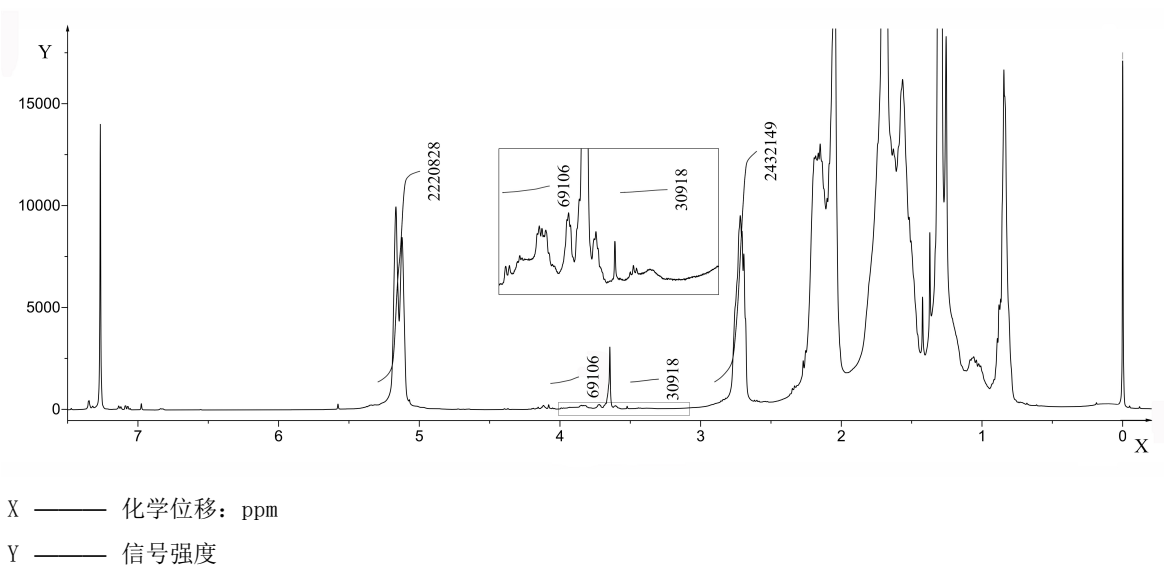


图 A. 2 ENR 50 的核磁共振氢谱图

附 录 B
(资料性)
精密度

B.1 概述

全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会天然橡胶分技术委员会于 2026 年根据 ISO 19983 组织了实验室间试验方案(ITP)，评估了 1 型精密度。

有 8 家国内实验室参加了 ITP 的试验工作。ITP 采用了 4 种不同级别环氧化天然橡胶（ENR 25、ENR 25 FL、ENR 50、ENR 50 FL）。这些实验室在 2 日一组试验的每日进行了重复测定。每一试验日相隔一周。

B.2 精密度结果

根据 ISO 19983 所述的离群值删除程序获得精密度结果（见表 B.1～表 B.2），包括下列日间重复性和再现性：

日间重复性：在正常和正确地操作本试验方法下，用标称相同材料的样品得到的 2 次试验平均值之差，平均每 20 次不多于 1 次超过表 B.1～表 B.2 所列的日间重复性；

再现性：在正常和正确地操作本试验方法下，用标称相同材料的样品在两家实验室得到的 2 次独立测定的试验平均值之差，平均每 20 次不多于 1 次超过表 B.1～表 B.2 所列的再现性。

表 B.1 环氧化度测定精密度数据

材料	平均值/%	实验室内			实验室间			实验室数量
		s_D	r_{DB}	(r_{DB})	s_R	R	(R)	
ENR 25	25.16	0.20	0.57	2.27	0.50	1.42	5.64	8
ENR 25 FL	25.67	0.50	1.42	5.53	0.74	2.09	8.14	8
ENR 50	50.01	0.28	0.79	1.58	0.59	1.67	3.34	8
ENR 50 FL	50.77	0.20	0.57	1.12	0.48	1.36	2.68	8
s_D ——日间重复性标准差； r_{DB} ——根据方法 B 确定的日间重复性，%； (r_{DB}) ——根据方法 B 确定的相对日间重复性，%； s_R ——再现性标准差； R ——再现性，%； (R) ——相对再现性，%。								

表 B.2 开环度测定精密度数据

材料	平均值/%	实验室内			实验室间			实验室数量
		s_D	r_{DB}	(r_{DB})	s_R	R	(R)	
ENR 25	0.77	0.14	0.40	51.95	0.26	0.74	96.10	8
ENR 25 FL	1.21	0.22	0.62	51.24	0.37	1.05	86.78	8
ENR 50	1.49	0.26	0.74	49.66	0.30	0.85	57.05	8
ENR 50 FL	1.51	0.24	0.68	45.03	0.30	0.85	56.29	8

表 B.2 开环度测定精密度数据 （续）

材料	平均值/%	实验室内			实验室间			实验室数量
		s_D	r_{DB}	(r_{DB})	s_R	R	(R)	
s_D —— 日间重复性标准差； r_{DB} ——根据方法 B 确定的日间重复性，%； (r_{DB}) —— 根据方法 B 确定的相对日间重复性，%； s_R ——再现性标准差； R ——再现性，%； (R) ——相对再现性，%。								

参 考 文 献

- [1] ISO 19983, Rubber—Determination of precision of test methods
 - [2] ISO 24483:2023, Epoxidized natural rubber—Specifications
 - [3] Epoxidised Natural Rubber, I.R Gelling (1991), Journal of Natural Rubber Research, 6(3) 184-205
 - [4] Analysis of Epoxidized Natural Rubber, A Comparative Study of DSC, NMR, Elemental Analysis, and Direct Titration Methods, David R. Burfield, Kooi Ling Lim, Kia Sang Law, Soon Ng (1984), Polymer, 25(7) 995-998
 - [5] A Chemical Demonstration of the Randomness of Epoxidation of Natural Rubber, John E. Davey, M. John R. Loadman (1984), British Polymer Journal, 16(3) 134-138
-