

ICS 83.040.10

G 32

团 体 标 准

T/ FSI 059-2020

苯基硅橡胶生胶中苯基和乙烯基含量的 测定——核磁氢谱法

Determination of phenyl and vinyl contents in phenyl silicone gum
(HNMR method)

2020-12-31 发布

2021-01-31 实施

中国氟硅有机材料工业协会发布

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》给出的规定起草。

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。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会提出。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会归口。

本文件参加起草单位：中蓝晨光化工有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、航天材料及工艺研究所、北京市理化分析测试中心、四川省产品质量监督检验检测院、江西蓝星星火有机硅有限公司、浙江衢州建橙有机硅有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司。

本文件主要起草人：唐小斗、赵华堂、李辉、王硕珏、张梅、高东静、文贞玉、孙志勇、王建月、赵云峰、罗晓霞、谢琴、李斌、陈新启、程顺弟、何邦友、潘涛、陈敏剑、熊刚、孙妮娟。

本文件版权归中国氟硅有机材料工业协会。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会解释。

本文件为首次制定。

苯基硅橡胶生胶中苯基和乙烯基含量的测定——核磁氢谱法

注意：使用本部分的人员应熟悉常规实验室操作，本部分未涉及任何使用中的安全问题，使用者有责任建立恰当的安全和健康措施，并保证符合国家规定。

1 范围

本文件规定了苯基硅橡胶生胶中苯基和乙烯基含量的核磁氢谱测定法。

本文件适用于由二甲基硅氧链节-Me₂SiO-、二苯基硅氧链节-Ph₂SiO-或甲基苯基硅氧链节-MePhSiO-及少量甲基乙烯基硅氧链节-MeViSiO-组成的高分子量聚硅氧烷生胶。

本文件适用于苯基含量不低于 3%、乙烯基含量不低于 0.1%的苯基硅橡胶生胶测定。

注：对苯基和乙烯基含量在上述范围之外的样品，经过合理验证后，也可以通过该方法进行检测。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）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 天然、合成生胶取样及其制样方法

3 术语和定义

苯基含量 Phenyl content

苯基含量是指在硅橡胶分子中含有苯基的链节占全部链节总数的摩尔百分含量，以含苯基的链节数与聚硅氧烷分子链节总数的比值 Ph(%)表示。

乙烯基含量 Vinyl content

乙烯基含量是指在硅橡胶分子中含有乙烯基的链节占全部分子链节总数的摩尔百分含量，以含乙烯基的链节数与聚硅氧烷分子链节总数的比值 Vi(%)表示。

4 原理

将一定量的苯基硅橡胶生胶样品溶解在氘代四氢呋喃（THF-D₈）中，在规定的测试条件下，测试获取样品的核磁共振氢谱，得到苯基、乙烯基和甲基中对应质子峰的积分面积。通过对应的积分面积值来计算出苯基硅橡胶生胶样品中苯基和乙烯基的摩尔百分含量。

5 仪器设备

5.1 核磁共振波谱仪

具有 400MHz 或更高频率的核磁共振波谱仪。

5.2 分析天平

精确到 0.1mg。

5.3 核磁样品管

外径 5mm。

6 试剂

氘代四氢呋喃 (THF-D8): 纯度大于 99.5% (摩尔分数), 不含有四甲基硅烷内标。

7 测定步骤

7.1 取样

按照 GB/T 15340-2008 的规定进行取样。

7.2 制样方法

称取 10mg~20mg 样品加入到核磁管中, 加入 0.5mL~0.6mL 氘代四氢呋喃 (THF-D8) (不含四甲基硅烷内标), 室温下溶解 4h 以上。

7.3 核磁共振氢谱测试条件

- a) 脉冲程序: 单脉冲
- b) 试验温度: 室温
- c) 脉冲角度: $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$
- d) 采集时间: 10s
- e) 弛豫时间: 4s
- f) 扫描次数: 128 次
- g) 空扫次数: 2 次

7.4 谱图处理

7.4.1 对收集到的自由感应衰减信号进行傅里叶变换、标注峰位。

7.4.2 按照表 1 对化学位移在 -1ppm~10ppm 范围内的峰进行准确积分。表 1 中所列的 S_P 、 S_M 、 S_V 是甲基苯基乙烯基硅橡胶样品核磁共振氢谱中苯基氢、甲基氢、乙烯基氢对应的信号峰的积分面积。 S_P 、 S_M 、 S_V 在核磁共振氢谱中积分面积的典型图见附件 1 中的图 1 和图 2。

表1 信号积分面积的限定

| 氢所在基团 | 积分面积 | 信号积分范围 |
|-------|-------|------------------|
| 苯基氢 | S_P | 6.80ppm~8.10ppm |
| 甲基氢 | S_M | -0.50ppm~0.50ppm |
| 乙烯基氢 | S_V | 5.40ppm~6.30ppm |

7.5 结果计算

7.5.1 含甲基苯基硅氧链节的苯基硅橡胶生胶的计算方法

Ph (%) 按式 (1) 表示:

$$Ph(\%) = \frac{6S_P}{3S_P + 5S_M + 5S_V} \times 100 \cdots \cdots (1)$$

式中:

S_P -苯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (6.80 \sim 8.10)$ 之间;

S_M -甲基峰面积, 取化学位移 $\delta = (-0.50 \sim 0.50)$ 之间;

S_V -乙烯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (5.40 \sim 6.30)$ 之间。

乙烯基含量 V_i (%) 按式 (2) 表示:

$$V_i(\%) = \frac{10S_V}{3S_P + 5S_M + 5S_V} \times 100 \cdots \cdots (2)$$

式中:

S_P -苯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (6.80 \sim 8.10)$ 之间;

S_M -甲基峰面积, 取化学位移 $\delta = (-0.50 \sim 0.50)$ 之间;

S_V -乙烯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (5.40 \sim 6.30)$ 之间。

7.5.2 含二苯基硅氧链节的苯基硅橡胶生胶的计算方法

Ph (%) 按式 (3) 表示:

$$Ph(\%) = \frac{3S_P}{3S_P + 5S_M + 5S_V} \times 100 \cdots \cdots (3)$$

式中:

S_P -苯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (6.80 \sim 8.10)$ 之间;

S_M -甲基峰面积, 取化学位移 $\delta = (-0.50 \sim 0.50)$ 之间;

S_V -乙烯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (5.40 \sim 6.30)$ 之间。

V_i (%) 按式 (4) 表示:

$$V_i(\%) = \frac{10S_V}{3S_P + 5S_M + 5S_V} \times 100 \cdots \cdots (4)$$

式中:

S_P -苯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (6.80 \sim 8.10)$ 之间;

S_M -甲基峰面积, 取化学位移 $\delta = (-0.50 \sim 0.50)$ 之间;

S_V -乙烯基峰面积, 取化学位移 $\delta = (5.40 \sim 6.30)$ 之间。

8 允许差

对于苯基含量的测定, 两次平行测定结果的变异系数小于 10% 时, 取其算术平均值为测定结果, 结果保留到小数点后 1 位; 对于乙烯基含量的测定, 两次平行测定结果的变异系数小于 20% 时, 取其算术平均值为测定结果, 结果保留到小数点后 2 位。

9 精密度

精密度实验数据详见附录 B, 由表 B.1 和 B.2 可知, 考虑样品 $Ph(\%)_j$ 值和 $V_i(\%)_j$ 值范围小, 精密度与 $Ph(\%)_j$ 值和 $V_i(\%)_j$ 值之间无显著性依赖关系。因而, 取不同水平的平均值作为重复性和再现性标准差的最终值, 测量方法精密度如下:

9.1 苯基含量的测定：

重复性标准差： $S_r=0.191$

再现性标准差： $S_R=0.449$

本精密度适用范围：Ph(%)在24.2%~34.4%之间。

9.2 乙烯基含量的测定：

重复性标准差： $S_r=0.027$

再现性标准差： $S_R=0.041$

本精密度适用范围：Vi(%)在0.31%~0.36%之间。

10 测试报告

测试报告应至少包括下列内容：

本标准的编号；

关于样品的说明；

所用仪器型号；

试验结果；

本标准或者引用本标准中未包括的任何自选操作；

试验日期。

附录 A 精密度数据

含甲基苯基硅氧链节的单苯基硅橡胶生胶与含二苯基硅氧链节的二苯基硅橡胶生胶的鉴别方法。在核磁共振氢谱图中，在化学位移在 $-0.50\text{ppm}\sim 0.50\text{ppm}$ 处的甲基氢的特征峰列分为两个峰的样品为含甲基苯基硅氧链节的单苯基硅橡胶生胶，核磁共振氢谱图如图 1 所示；在核磁共振氢谱图中，在化学位移在 $-0.50\text{ppm}\sim 0.50\text{ppm}$ 处的甲基氢的特征峰为一个峰的样品为含二苯基硅氧链节的二苯基硅橡胶生胶，核磁共振氢谱图如图 2 所示；

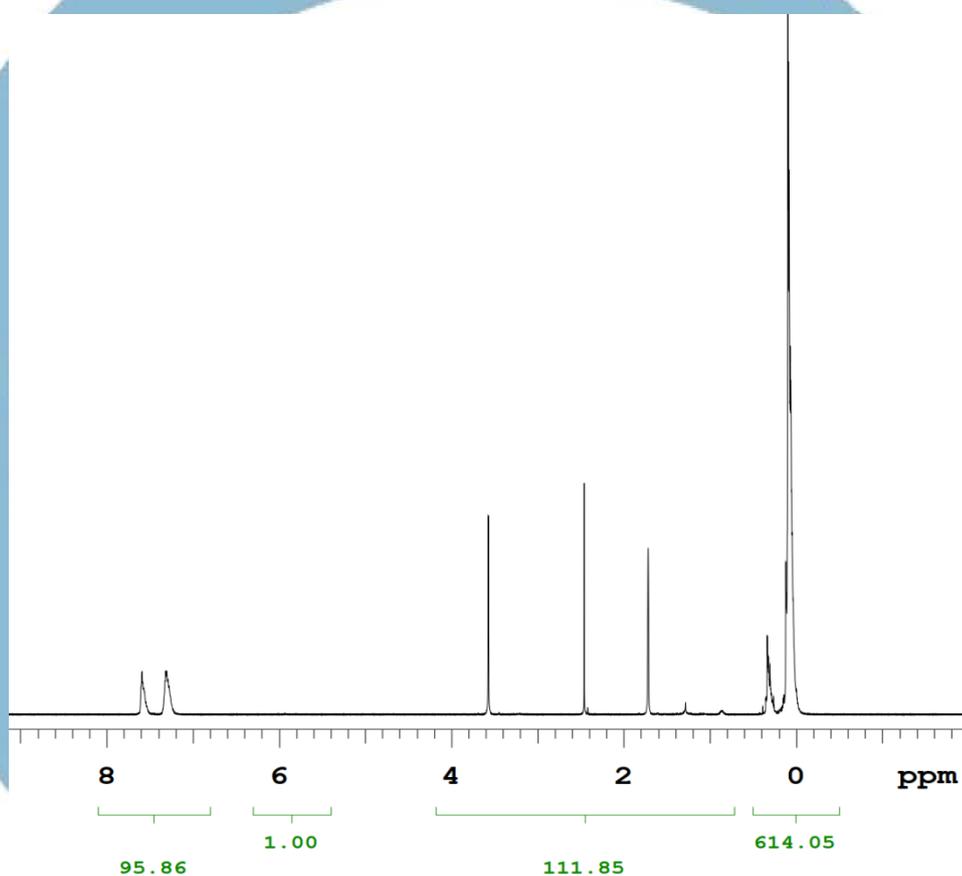


图1 含甲基苯基硅氧链节的单苯基硅橡胶生胶的核磁共振氢谱图

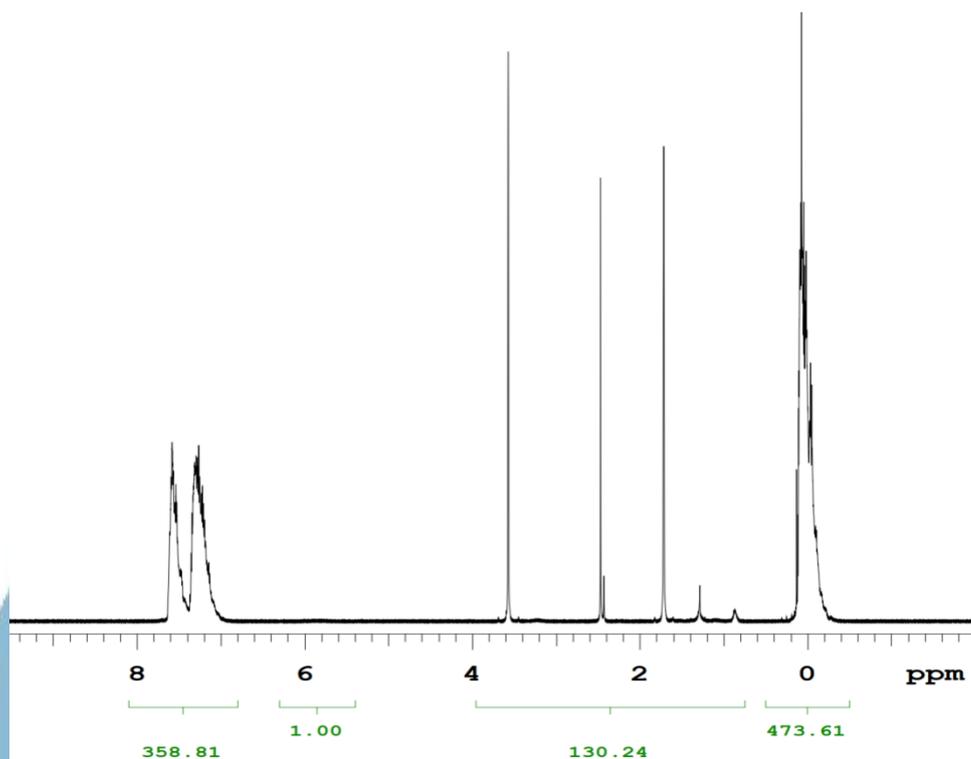


图2 含二苯基硅氧链节的二苯基硅橡胶生胶的核磁共振氢谱图

附 录 B
(资料性附录)
精密度数据

本精密度适用范围为Ph(%)在24.2%~34.4%之间，Vi(%)在0.31%~0.36%之间。这些数据是通过有3个实验室参与试验，每个样品进行3次平行试验获得的，所测的Ph(%)值和Vi(%)值在上述范围内。

表B1 核磁法测苯基硅橡胶生胶中苯基含量的精密度数据

| 水平j | P _i | Ph(%) _j | 重复性 | | 再现性 | |
|-----|----------------|--------------------|----------------|-------|----------------|-------|
| | | | S _r | r | S _R | R |
| 1 | 3 | 31.2 | 0.050 | 0.142 | 0.270 | 0.763 |
| 2 | 3 | 31.2 | 0.249 | 0.703 | 0.492 | 1.392 |
| 3 | 3 | 24.2 | 0.177 | 0.501 | 0.314 | 0.888 |
| 4 | 3 | 24.3 | 0.376 | 1.065 | 0.776 | 2.197 |
| 5 | 3 | 34.4 | 0.104 | 0.295 | 0.391 | 1.106 |

表B2 核磁法测苯基硅橡胶生胶中乙烯基含量的精密度数据

| 水平j | P _i | Vi(%) _j | 重复性 | | 再现性 | |
|-----|----------------|--------------------|----------------|-------|----------------|-------|
| | | | S _r | r | S _R | R |
| 1 | 3 | 0.31 | 0.062 | 0.174 | 0.075 | 0.213 |
| 2 | 3 | 0.31 | 0.032 | 0.090 | 0.044 | 0.124 |
| 3 | 3 | 0.35 | 0.024 | 0.068 | 0.037 | 0.106 |
| 4 | 3 | 0.35 | 0.011 | 0.032 | 0.018 | 0.052 |
| 5 | 3 | 0.36 | 0.008 | 0.024 | 0.052 | 0.080 |

中国氟硅有机材料工业协会
团体标准
电力行业用有机硅产品 分类与命名
T/FSI 059-2020

中国氟硅有机材料工业协会
北京朝阳区北三环东路19号蓝星大厦6层
(100029)

网址: <http://www.sif.org.cn> 联系电话: (010) 64443598

邮箱: cafsi@sif.org.cn

开本: 880×1230 1/12 印张0.5 字数: 2.9 千字

2020年12月第一版 2020年12月第一次印刷

氟硅协会内部发行, 供会员使用

如有印装差错 由氟硅协会调换

版权所有 侵权必究

举报电话: (010) 64443598