ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 21561-2— 2023

КАУЧУКИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ

Определение микроструктуры бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации

Часть 2

Метод ИК-спектрометрии нарушенного полного внутреннего отражения с преобразованием Фурье

[ISO 21561-2:2016, Styrene-butadiene rubber (SBR) — Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR — Part 2: FTIR with ATR method, IDT]

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2023

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 160 «Продукция нефтехимического комплекса» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 160 «Продукция нефтехимического комплекса»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 июля 2023 г. № 541-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 21561-2:2016 «Бутадиен-стирольный каучук (SBR). Определение микроструктуры SBR растворной полимеризации. Часть 2. Метод ИК-спектрометрии нарушенного полного внутреннего отражения с преобразованием Фурье» [ISO 21561-2:2016 «Styrene-butadiene rubber (SBR) — Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR — Part 2: FTIR with ATR method», IDT].

Стандарт разработан подкомитетом ПК 2 «Испытания и анализ» Технического комитета ТК 45 «Каучук и резиновые изделия» Международной организации по стандартизации (ИСО).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2016
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2023

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАУЧУКИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ

Определение микроструктуры бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации

Часть 2
Метод ИК-спектрометрии нарушенного полного внутреннего отражения с преобразованием Фурье

Styrene-butadiene rubbers. Determination of the microstructure of solution-polymerized styrene-butadiene rubbers. Part 2. Fourier transform infrared spectrometry with attenuated total reflection method

Дата введения — 2024—07—01

Предупреждение 1 — Пользователи настоящего стандарта должны быть знакомы с нормальной лабораторной практикой. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрения всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление безопасности и охраны здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

Предупреждение 2 — Некоторые процедуры, описанные в настоящем стандарте, могут включать использование или образование веществ, или образование отходов, которые могут представлять опасность для окружающей среды. Следует использовать документацию по безопасному обращению и утилизации данных веществ после использования.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного определения микроструктуры бутадиеновой части и содержания стирольных звеньев в бутадиен-стирольных каучуках растворной полимеризации (S-SBR) с использованием ИК-спектрометрии нарушенного полного внутреннего отражения (ATR) с преобразованием Фурье (FTIR) (далее — FTIR ATR-спектрометрии). Содержание стирольных звеньев выражают в процентах по массе относительно всего полимера. Содержание винильных, *транс*- и *цис*-звеньев выражают в молярных процентах относительно бутадиена. Метод применим только для каучуков.

Примечание 1 — Прецизионность, приведенная в приложении А, не может быть достигнута для S-SBR с блок-сополимером полистирола или с содержанием стирольных звеньев более 45 % масс.

Примечание 2 — В настоящем стандарте используют термины «винильные звенья», «*транс*-звенья» и «*цис*-звенья». Однако общепринятые выражения «винил», «*транс*» и «*цис*» означают следующее:

- винил: винильное звено, винильная связь, 1,2-звено, 1,2-связь, 1,2-винильная группа или 1,2-винильная связь;
- *транс*: 1,4-*транс*-звено, 1,4-*транс*-связь, *транс*-1,4-звено или *транс*-1,4-связь;
- *цис*: 1,4-*цис*-звено, 1,4-*цис*-связь, *цис*-1,4-звено или *цис*-1,4-связь.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

Издание официальное

ISO 1795, Rubber, raw natural and raw synthetic — Sampling and further preparative procedures (Каучук натуральный и синтетический. Отбор проб и дальнейшие подготовительные процедуры)

3 Сущность метода

Измеряют ИК-спектр образца S-SBR с помощью FTIR ATR-спектрометрии. По специальным формулам определяют содержание стирольных звеньев и микроструктуры каждого компонента бутадиеновой части, используя оптические плотности, характерные для каждого компонента на определенных длинах волн.

4 Аппаратура

4.1 FTIR-спектрометр со следующими характеристиками:
- детектор: триглицинсульфат дейтерия (DTGS) или триглицинсульфат (TGS);
- количество сканов: 32;
- разрешение: 2 $см^{-1}$;
- диапазон волновых чисел: от 600 до 1800 $см^{-1}$.

4.2 Приставка ATR со следующими характеристиками:
- тип: однократное отражение ATR;
- кристалл: алмаз;
- угол падения: 45°;
- прижимное устройство для образца с вогнутым или плоским зажимом, способное поддерживать постоянное давление на образец. Рекомендуется использовать динамометрический ключ.

5 Калибровка

5.1 FTIR-спектрометр

Регулируют оптическую систему ИК-спектрометра в соответствии с инструкцией изготовителя.

5.2 Приставка ATR

Устанавливают приставку ATR в камере для образцов FTIR-спектрометра и регулируют оптическую систему приставки ATR в соответствии с инструкцией изготовителя.

6 Отбор проб

6.1 Готовят пробу по ИСО 1795.

Примечание — Экстракция обычных масел растворителем не требуется.

6.2 Отрезают испытуемый образец от пробы. Образец должен иметь плоскую поверхность, обеспечивающую хороший контакт с кристаллом приставки ATR, и иметь приблизительно такой же размер, как кристалл, обычно несколько квадратных миллиметров.

7 Измерение спектра ATR

7.1 Настраивают FTIR-спектрометр в соответствии с инструкцией изготовителя.

7.2 Устанавливают приставку ATR в камере для образцов FTIR-спектрометра.

7.3 Измеряют фоновый спектр при условиях по 4.1.

7.4 Помещают образец на кристалл ATR и максимально плотно прижимают его к поверхности кристалла, предпочтительно используя прижимное устройство, указанное в 4.2. Контакт между образцом и кристаллом влияет на значение оптической плотности спектра ATR.

7.5 Измеряют спектр образца при условиях по 4.1.

7.6 Во время измерений спектров фона и образцов атмосфера в камере для образцов FTIR-спектрометра должна поддерживаться постоянной, чтобы избежать влияния CO_2 на поглощение при волновых числах 668 и 723 $см^{-1}$.

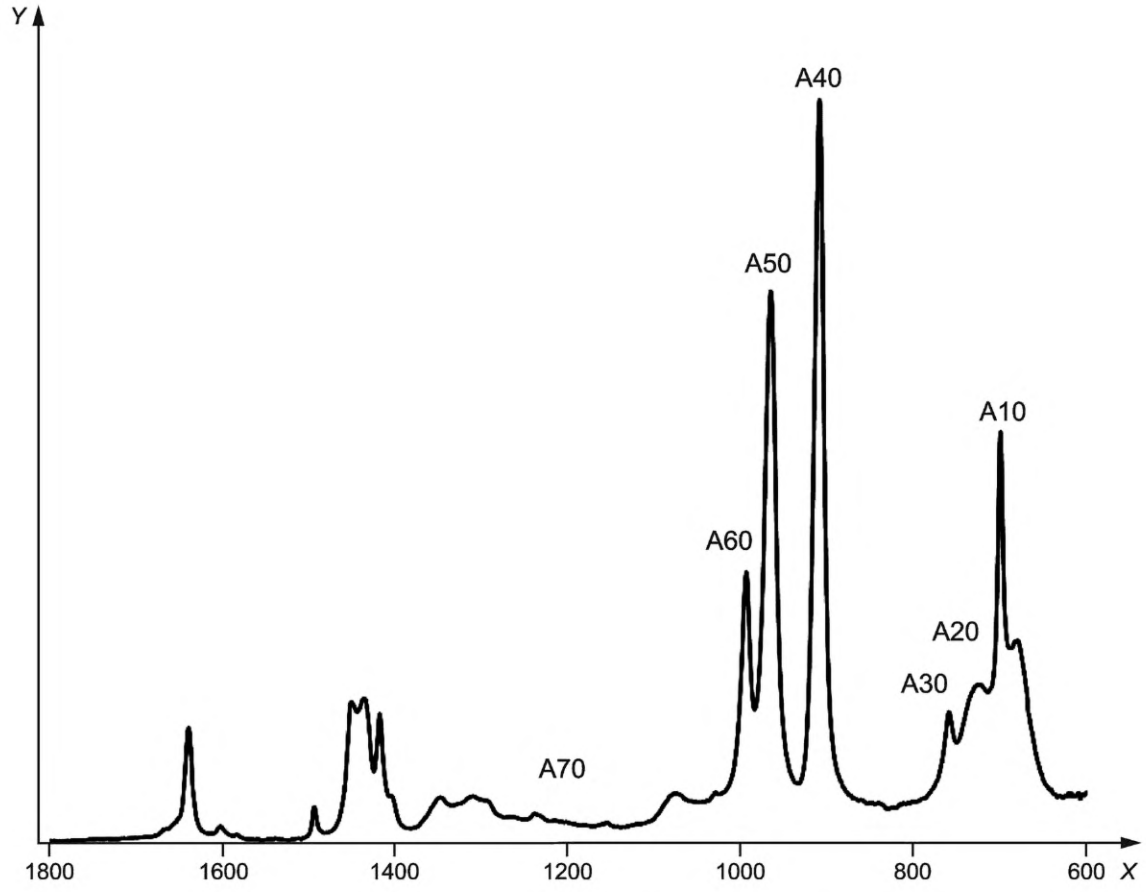
8 Определение микроструктуры бутадиеновой части и содержания стирольных звеньев

8.1 Измерение оптической плотности для каждого компонента микроструктуры

Измеряют значения оптической плотности при волновых числах, соответствующих компонентам микроструктуры, как указано в таблице 1. Пики поглощения *цис*-звеньев являются слабыми и на положение пиков влияет содержание стирольных звеньев в полимере. Пример спектра ATR типичного S-SBR показан на рисунке 1.

Таблица 1 — Измерение оптической плотности для каждого компонента микроструктуры S-SBR

Обозначение оптической плотности	Компонент микроструктуры	Примечание
A10	Стирол	Измеряют оптическую плотность в максимуме пика в диапазоне от 695 до 700 $см^{-1}$
A20	*цис*-звенья	На волновое число в этом максимуме пика влияет природа полимера, например содержание стирола. Когда максимум пика виден, измеряют оптическую плотность в максимуме пика в диапазоне от 720 до 730 $см^{-1}$. Если содержание стирольных звеньев более 30 %, пик *цис*-связи скрывается между двумя большими пиками стирола при 758 $см^{-1}$ и примерно при 698 $см^{-1}$. В этом случае измеряют оптическую плотность при 726 $см^{-1}$
A30	Стирол	Измеряют оптическую плотность в максимуме пика в диапазоне от 755 до 761 $см^{-1}$
A40	Винильные звенья	Измеряют оптическую плотность в максимуме пика в диапазоне от 905 до 912 $см^{-1}$
A50	*транс*-звенья	Измеряют оптическую плотность в максимуме пика в диапазоне от 962 до 967 $см^{-1}$
A60	Винильные звенья	Измеряют оптическую плотность в максимуме пика в диапазоне от 991 до 996 $см^{-1}$
A70	Базовая линия	Измеряют оптическую плотность при 1200 $см^{-1}$ как нулевую точку каждого значения оптической плотности



X — волновое число, $см^{-1}$; *Y* — оптическая плотность

Рисунок 1 — Спектр ATR типичного S-SBR

8.2 Вычисление микроструктуры

8.2.1 Общие положения

Вычисляют микроструктуру S-SBR по формулам регрессии и измеренным значениям оптической плотности спектров ATR каждого образца. Формулы регрессии получены по результатам статистического анализа спектров ATR различных образцов S-SBR с известной микроструктурой. После корректировки базовой линии спектров ATR получают значения коэффициента поглощения соответствующих оптических плотностей в качестве параметра для вычисления микроструктуры. Микроструктуру вычисляют путем подстановки значений этого параметра в формулы регрессии.

8.2.2 Корректировка базовой линии каждого пика поглощения

Вычисляют поглощение каждого пика A11—A61 со скорректированной базовой линией по формулам (1)—(6):

$$A11 = A10 - A70; \quad (1)$$

$$A21 = A20 - A70; \quad (2)$$

$$A31 = A30 - A70; \quad (3)$$

$$A41 = A40 - A70; \quad (4)$$

$$A51 = A50 - A70; \quad (5)$$

$$A61 = A60 - A70. \quad (6)$$

8.2.3 Коэффициент поглощения

Вычисляют коэффициенты поглощения A12—A62 по формулам (7)—(12):

$$A12 = \frac{A11}{A11 + A21 + A31 + A41 + A51 + A61}; \quad (7)$$

$$A22 = \frac{A21}{A11 + A21 + A31 + A41 + A51 + A61}; \quad (8)$$

$$A32 = \frac{A31}{A11 + A21 + A31 + A41 + A51 + A61}; \quad (9)$$

$$A42 = \frac{A41}{A11 + A21 + A31 + A41 + A51 + A61}; \quad (10)$$

$$A52 = \frac{A51}{A11 + A21 + A31 + A41 + A51 + A61}; \quad (11)$$

$$A62 = \frac{A61}{A11 + A21 + A31 + A41 + A51 + A61}. \quad (12)$$

8.2.4 Члены второго порядка

Вычисляют члены второго порядка как квадраты коэффициентов поглощения A12—A62.

8.2.5 Вычисление содержания стирольных звеньев и микроструктуры в процентах по массе по формулам регрессии

Вычисляют содержание каждого компонента микроструктуры S-SBR по формулам регрессии (13)—(16):

$$S_m = 9{,}0 + 12{,}9 \cdot A12 + 25{,}9 \cdot A12^2 - 111{,}2 \cdot A22 + 412{,}5 \cdot A22^2 + 105{,}0 \cdot A32 + 891{,}9 \cdot A32^2 - 0{,}5 \cdot A42 - 21{,}5 \cdot A42^2 - 30{,}7 \cdot A52 + 28{,}9 \cdot A52^2 + 24{,}5 \cdot A62 - 47{,}2 \cdot A62^2; \quad (13)$$

$$V_m = 32{,}9 + 5{,}3 \cdot A12 - 12{,}9 \cdot A12^2 - 183{,}6 \cdot A22 + 1168{,}4 \cdot A22^2 + 13{,}2 \cdot A32 - 572{,}5 \cdot A32^2 + 33{,}7 \cdot A42 + 3{,}5 \cdot A42^2 - 90{,}5 \cdot A52 + 33{,}5 \cdot A52^2 + 129{,}6 \cdot A62 + 168{,}9 \cdot A62^2, \quad (14)$$

$$T_m = 42{,}5 - 16{,}3 \cdot A12 - 18{,}8 \cdot A12^2 + 61{,}4 \cdot A22 - 1368{,}2 \cdot A22^2 - 65{,}1 \cdot A32 - 127{,}7 \cdot A32^2 - 19{,}6 \cdot A42 + 14{,}9 \cdot A42^2 + 93{,}3 \cdot A52 - 13{,}9 \cdot A52^2 - 129{,}8 \cdot A62 - 116{,}6 \cdot A62^2; \quad (15)$$

$$C_m = 15{,}6 - 1{,}9 \cdot A12 + 5{,}8 \cdot A12^2 + 233{,}5 \cdot A22 - 212{,}6 \cdot A22^2 - 53{,}1 \cdot A32 - 191{,}7 \cdot A32^2 - 13{,}6 \cdot A42 + 3{,}1 \cdot A42^2 + 27{,}9 \cdot A52 - 48{,}5 \cdot A52^2 - 24{,}3 \cdot A62 - 5{,}1 \cdot A62^2, \quad (16)$$

где S_m — содержание стирольных звеньев в S-SBR, % масс.;

V_m — содержание винильных звеньев в S-SBR, % масс.;

T_m — содержание *транс*-звеньев в S-SBR, % масс.;

C_m — содержание *цис*-звеньев в S-SBR, % масс.

8.2.6 Вычисление микроструктуры в молярных процентах

Вычисляют содержание каждого компонента микроструктуры бутадиеновой части S-SBR по формулам (17)—(19):

$$V = \frac{V_m}{V_m + T_m + C_m} \cdot 100; \quad (17)$$

$$T = \frac{T_m}{V_m + T_m + C_m} \cdot 100; \quad (18)$$

$$C = \frac{C_m}{V_m + T_m + C_m} \cdot 100, \quad (19)$$

где V — содержание винильных звеньев в бутадиеновой части S-SBR, % мол.;

T — содержание *транс*-звеньев в бутадиеновой части S-SBR, % мол.;

C — содержание *цис*-звеньев в бутадиеновой части S-SBR, % мол.

9 Прецизионность

Прецизионность метода приведена в приложении А.

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) описание образца:
   1) полную идентификацию образца и его происхождения;
   2) способ приготовления испытуемого образца из пробы, при необходимости;
b) обозначение настоящего стандарта;
c) сведения об отклонениях от указанной процедуры;
d) результаты испытания:
   1) количество использованных образцов;
   2) результаты определений, выраженные в процентах и округленные до первого десятичного знака;
e) дату проведения испытаний.

Приложение А
(справочное)

Прецизионность, установленная по результатам программы межлабораторных испытаний

А.1 Общие положения

Программа межлабораторных испытаний (ITP) была проведена в 2014 г.

Все расчеты для повторяемости и воспроизводимости выполнены в соответствии с ISO/TR 9272 [2]. Термины и номенклатура прецизионности также приведены в ISO/TR 9272.

А.2 Прецизионность, установленная по результатам программы межлабораторных испытаний

А.2.1 Детали программы

ITP организована и проведена в Японии в 2014 г. Испытуемые образцы были подготовлены в одной лаборатории и отправлены 16 лабораториям-участникам.

В программе использовали два типа S-SBR каучука, обозначенные S-33 и S-34.

Количество лабораторий, которые представили данные прецизионности для каждого свойства, указано в таблицах А.1—А.4. Количество участвующих лабораторий в этих таблицах является окончательным после исключения значений определенных лабораторий как выбросов.

ITP проводили последовательно в 2 нед. В одну из 2 нед. в течение дня определяли фон и испытывали каждый тип каучука (n = 1 × 2). Через неделю повторяли холостой опыт и определения (n = 1 × 2). Затем анализировали полученные результаты испытаний.

А.2.2 Результаты определения прецизионности

Результаты прецизионности приведены в таблицах А.1—А.4.

Повторяемость r метода установлена как соответствующее значение, приведенное в таблицах А.1—А.4. Два отдельных результата испытания, расхождение между которыми превышает указанное значение, считают сомнительными и требующими принятия корректирующих действий.

Воспроизводимость R метода установлена как соответствующее значение, приведенное в таблицах А.1—А.4. Два отдельных результата испытания, расхождение между которыми превышает указанное значение, считают сомнительными и требующими принятия корректирующих действий.

Показатели прецизионности не следует использовать для принятия или отклонения какой-либо группы материалов без документального свидетельства о том, что они применимы к конкретной группе материалов и конкретным протоколам испытаний.

В таблицах А.1—А.4 использованы следующие обозначения:

s_r — внутрилабораторное стандартное отклонение, единицы измерения;

r — повторяемость, единицы измерения;

(r) — повторяемость, проценты от среднего значения;

s_R — межлабораторное стандартное отклонение, единицы измерения;

R — воспроизводимость, единицы измерения;

(R) — воспроизводимость, проценты от среднего значения.

Таблица А.1 — Прецизионность определения содержания стирольных звеньев в S-SBR

Образец	Среднее значение, %	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	Число лабораторий[a]
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] Количество лабораторий после удаления выбросов (в ITP участвовали 16 лабораторий).

Таблица А.2 — Прецизионность определения содержания винильных звеньев в S-SBR

Образец	Среднее значение, %	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	Число лабораторий[a]
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] Количество лабораторий после удаления выбросов (в ITP участвовали 16 лабораторий).								

Таблица А.3 — Прецизионность определения содержания *транс*-звеньев в S-SBR

Образец	Среднее значение, %	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	Число лабораторий[a]
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] Количество лабораторий после удаления выбросов (в ITP участвовали 16 лабораторий).								

Таблица А.4 — Прецизионность определения содержания *цис*-звеньев в S-SBR

Образец	Среднее значение, %	s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	Число лабораторий[a]
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] Количество лабораторий после удаления выбросов (в ITP участвовали 16 лабораторий).								

Приложение В
(справочное)

Выведение формул регрессии для определения микроструктуры

В.1 Формулы регрессии для определения микроструктуры каучука получены методами частных наименьших квадратов (PLS).

В.2 Анализировали 19 образцов S-SBR с известной микроструктурой, показанной в таблице В.1, с использованием ^{1}H-ЯМР- и ^{13}C-ЯМР-спектрометрии. Содержание стирольных, винильных, *транс*- и *цис*-звеньев определяли в соответствии с приложением С. Испытания проводили в трех лабораториях, результаты усреднены. Значения, полученные методом ЯМР-спектрометрии, использовали в качестве зависимых переменных в регрессионном анализе методом PLS.

Таблица В.1 — Микроструктура образцов, использованных для регрессионного анализа методом PLS

Образец	Содержание стирольных звеньев в S-SBR, % масс.	Содержание винильных звеньев в бутадиеновой части, % мол.	Содержание *транс*-звеньев в бутадиеновой части, % мол.	Содержание *цис*-звеньев в бутадиеновой части, % мол.
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
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
Примечание — Значения микроструктуры получены с использованием ^{1}H-ЯМР- и ^{13}C-ЯМР-спектрометрии.				

В.3 Измеряли спектры ATR образцов в соответствии с разделом 7. Измерения проводили в семи лабораториях по одному разу.

В.4 Измеренные значения оптической плотности спектров ATR преобразовали в коэффициенты поглощения по 8.1—8.2.3.

B.5 Вычисляли члены второго порядка как квадраты значений A12—A62. Значения A12—A62 и их квадраты использовали в качестве независимых переменных в регрессионном анализе методом PLS (см. 8.2.4).

B.6 Формулы регрессии (13)—(16) для определения микроструктуры, приведенные в разделе 8, были получены следующим образом:

a) применяли готовое программное обеспечение для регрессии методом PLS (JMP®[1)] от SAS Institute Inc.).

b) значения содержания стирольных, винильных, *транс*- и *цис*-звеньев 19 образцов, полученные методами ЯМР по B.2, использовали в качестве зависимых переменных в методе PLS.

c) значения, полученные из оптических плотностей ATR спектров соответствующими лабораториями по B.5, использовали в качестве независимых переменных в методе PLS;

d) коэффициенты, полученные с помощью регрессионного анализа методом PLS, соответствуют коэффициентам в формулах (13)—(16) для содержания стирольных, винильных, *транс*- и *цис*-звеньев (см. 8.2.5).

[1)] Пример подходящего программного обеспечения, доступного на рынке. Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением ИСО данного программного обеспечения.

Приложение С
(справочное)

Определение микроструктуры методом ЯМР-спектрометрии

С.1 Общие положения

Содержание стирольных звеньев и микроструктуры бутадиеновой части для 19 образцов каучука, использованных для выведения формул регрессии, определяли с использованием ^{1}Н-ЯМР-спектрометрии и ^{13}С-ЯМР-спектрометрии.

С.2 Определение содержания стирольных, винильных звеньев и суммы *транс*- и *цис*-звеньев в S-SBR с использованием ^{1}Н-ЯМР-спектрометрии

Содержание стирольных, винильных звеньев и суммы *транс*- и *цис*-звеньев определяли с использованием ^{1}Н-ЯМР-спектрометрии в соответствии с ИСО 21561-1:2015, подраздел 3.6 [1]. Дополнительно использовали следующие формулы:

$$V_m = \frac{(100 - S_m)\,V}{V + G}; \tag{С.1}$$

$$G_m = 100 - S_m - V_m, \tag{С.2}$$

где V_m — содержание винильных звеньев в бутадиеновой части S-SBR, % масс.;

S_m — содержание стирольных звеньев в S-SBR, % масс.;

V — содержание винильных звеньев в бутадиеновой части S-SBR, мол. %;

G — содержание *транс*- и *цис*-звеньев в бутадиеновой части S-SBR, % мол;

G_m — суммарное содержание *транс*- и *цис*-звеньев в S-SBR, мас. %.

С.3 Определение *транс*- и *цис*-звеньев с использованием ^{13}С-ЯМР-спектрометрии

С.3.1 Условия измерения спектров ^{13}С-ЯМР

Измеряли спектры ^{13}С-ЯМР с помощью ЯМР-спектрометра с рабочей частотой 400 МГц и двух ЯМР-спектрометров с рабочей частотой 500 МГц при следующих условиях:

- растворитель: $CDCl_3$, содержащий 0,03 % тетраметилсилана (TMS) в качестве внутреннего стандарта; чистота $CDCl_3$ не менее 99,8 %;
- концентрация образца: 50 мг/мл;
- режим: полная развязка ^{1}Н.

Примечание — Для количественного анализа методом ^{13}С-ЯМР-спектрометрии в основном используют «обратную прерываемую развязку». Однако в данном анализе использована «полная развязка ^{1}Н», которая является распространенным методом качественного анализа. Причина применения полной развязки ^{1}Н заключалась в том, что в отношении пиков 13С-ЯМР как для *транс*-метиленовых, так и для *цис*-метиленовых атомов углерода, использовавшихся для количественного анализа, различие по ядерному эффекту Оверхаузера (NOE) считали небольшим, поскольку эти метиленовые атомы углерода магнитно-эквивалентные. Фактически значения, полученные методом полной развязки ^{1}Н, сопоставимы со значениями, полученными с использованием метода обратной прерываемой развязки, как показано в таблице С.1;

- температура измерения: комнатная температура;
- количество точек данных: 32 000;
- смещение: 100 ppm;
- ширина развертки: 250 ppm;
- ширина импульса: 30°;
- время повторения: 3 с;
- количество сканирований: 5000 раз;
- количество холостых сканирований: 4 раза;
- скорость вращения: 15 Гц;
- регулировка резонанса эталонного пика до 0,00 ppm для TMS.

Таблица С.1 — Сравнение значений содержания *транс*- и *цис*-звеньев, полученных с использованием различных режимов определения

Содержание компонента микроструктуры, % мол.	Обратная прерываемая развязка (обычно применяют для количественного анализа)	Полная развязка ^{1}H (обычно применяют для качественного анализа)
транс-звенья	63,2	62,4
цис-звенья	36,8	37,6

С.3.2 Анализ спектра ^{13}С-ЯМР

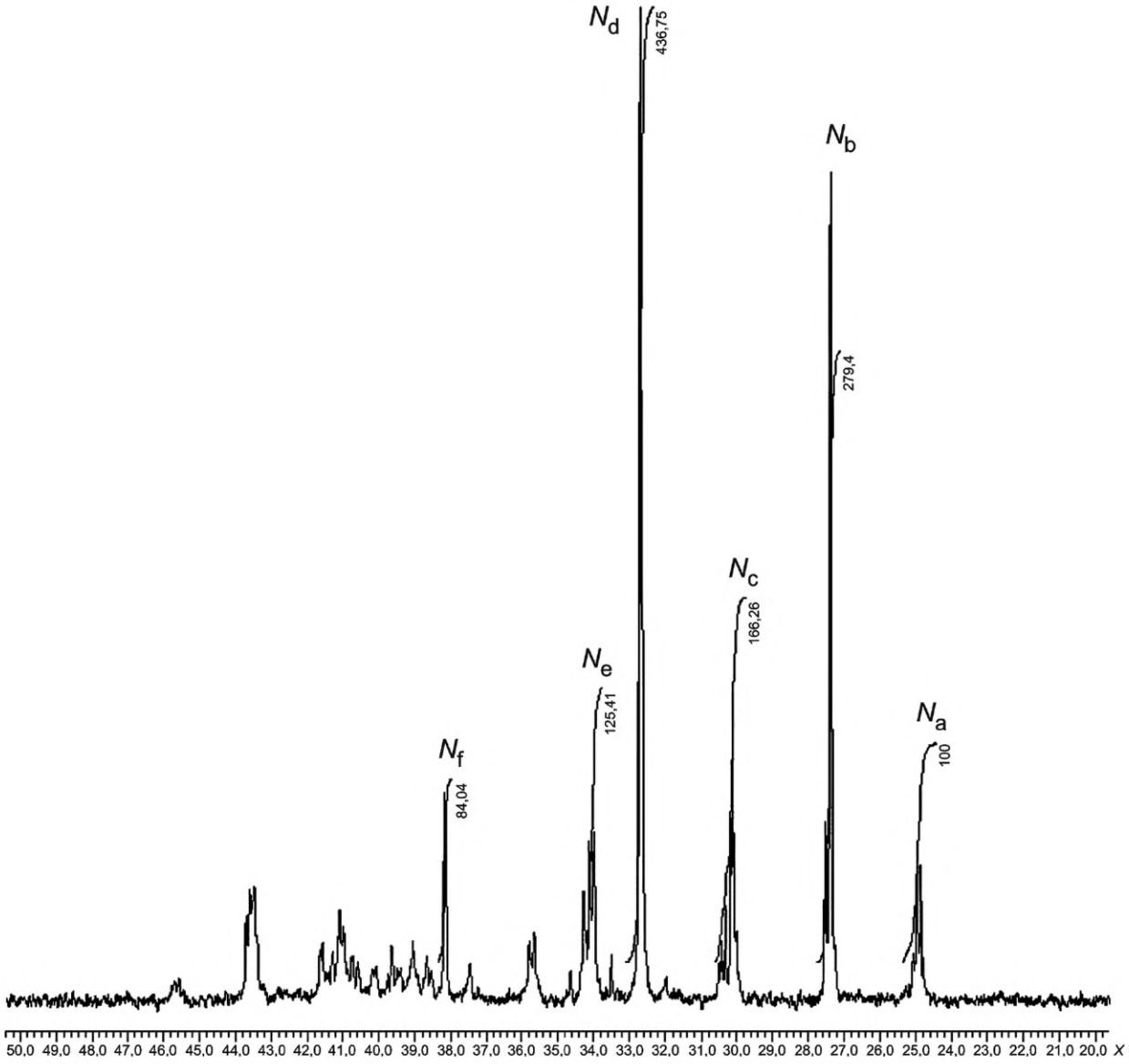
Области сигналов спектра ^{13}С-ЯМР приведены в таблице С.2.

На рисунке С.1 приведен пример спектра ^{13}С-ЯМР, показывающий области от N_a до N_f.

Для определения содержания *транс*- и *цис*-звеньев получены интегральные значения площадей от N_a до N_f.

Таблица С.2 — Определение областей интеграции сигналов

Область	Диапазон интеграции сигнала
N_a	От точки минимальной интенсивности примерно 24,7 ppm до точки минимальной интенсивности примерно 25,6 ppm
N_b	От точки минимальной интенсивности примерно 27,1 ppm до точки минимальной интенсивности примерно 27,7 ppm
N_c	От точки минимальной интенсивности примерно 29,8 ppm до точки минимальной интенсивности примерно 30,7 ppm
N_d	От точки минимальной интенсивности примерно 32,4 ppm до точки минимальной интенсивности примерно 33,0 ppm
N_e	От точки минимальной интенсивности примерно 33,8 ppm до точки минимальной интенсивности примерно 34,2 ppm
N_f	От точки минимальной интенсивности примерно 38,05 ppm до точки минимальной интенсивности примерно 38,35 ppm



X — сдвиг, ppm; N_a—N_f — области интеграции сигналов

Рисунок С.1 — Пример спектра ^{13}С ЯМР S-SBR

С.3.3 Определение содержания *транс-* и *цис*-звеньев

Используя значения площадей пиков от N_a до N_f, полученные по С.2.2, и значение G_m, вычисленное по формуле (С.2), вычисляют содержание *транс-* и *цис*-звеньев в S-SBR по следующим формулам:

$$T_m = \frac{N_c + \frac{N_d - N_e + N_f}{2}}{N_a + \frac{N_b}{2} + N_c + \frac{N_d - N_e + N_f}{2}} \cdot G_m; \quad (С.3)$$

$$C_m = \frac{N_a + \frac{N_b}{2}}{N_a + \frac{N_b}{2} + N_c + \frac{N_d - N_e + N_f}{2}} \cdot G_m, \quad (С.4)$$

,

где T_m — содержание *транс*-звеньев в S-SBR, % масс.;

G_m — сумма значений содержания *транс-* и *цис*-звеньев в S-SBR, полученная по формуле (С.2), % масс.

C_m — содержание *цис*-звеньев в S-SBR, % масс.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 1795	IDT	ГОСТ ISO 1795—2020 «Каучук натуральный и синтетический. Отбор проб и дальнейшие подготовительные процедуры»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта: - IDT — идентичный стандарт.		

Библиография

[1] ISO 21561-1:2015 Styrene-butadiene rubber (SBR) — Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR — Part 1: ^{1}H-NMR and IR with cast-film method [Бутадиен-стирольный каучук (SBR). Определение микроструктуры SBR растворной полимеризации. Часть 1. Методы протонного магнитного резонанса и ИК-спектрометрии с использованием литой пленки]

[2] ISO/TR 9272:2005[1)] Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards (Каучук и резиновые изделия. Определение прецизионности стандартных методов испытаний)

[1)] Действует ISO 19983:2022, Rubber — Determination of precision of test methods (Резина. Определение прецизионности методов испытаний).

УДК 678.766.2:678.012.4:006.354 ОКС 83.060

Ключевые слова: каучуки бутадиен-стирольные, определение микроструктуры бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации, метод ИК-спектрометрии нарушенного полного внутреннего отражения с преобразованием Фурье

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 18.07.2023. Подписано в печать 24.07.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 1,90.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru