红外光谱法测定溶聚丁苯橡胶硫化胶的微观结构

刘 丽，王 君，唐 明，周 磊，徐金岩
（青岛双星轮胎工业有限公司，山东 青岛 266400）

摘要：研究在氮气保护下，用邻二氯苯回流煮沸分解硫化胶，采用红外光谱（IR）法测定不同牌号溶聚丁苯橡胶（SSBR）并用胶、顺丁橡胶（BR）/SSBR并用胶和天然橡胶（NR）/SSBR并用胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数。结果表明：对于SSBR5251/SSBR6361并用胶和BR/SSBR并用胶，IR法与核磁共振（NMR）法的测定结果之间呈现良好的线性关系；而对于NR/SSBR并用胶，IR法与NMR法的测定结果之间不具备相关性。

关键词：红外光谱法；溶聚丁苯橡胶；顺丁橡胶；天然橡胶；1，2-乙烯基；苯乙烯
中图分类号：TQ332；TQ333.1/.2；O657.33 **文章编号**：1006-8171（2023）01-0060-04
文献标志码：A **DOI**：10.12135/j.issn.1006-8171.2023.01.0060

OSID开放科学标识码（扫码与作者交流）

溶聚丁苯橡胶（SSBR）是1，3-丁二烯与苯乙烯的无规共聚物，由美国Phillips公司于20世纪60年代首先实现工业化。SSBR具有滚动阻力小、抗湿滑性能和耐磨性能优异等特点，在轮胎行业广泛应用。SSBR的微观结构不同，特别是苯乙烯和1，2-乙烯基的含量会直接影响其各项性能。因此对SSBR硫化胶的苯乙烯和1，2-乙烯基含量进行测定，可为轮胎配方工程师提供更为直接的参考依据[1-6]。

SSBR微观结构的测定有核磁共振（NMR）波谱法（绝对法）和红外光谱（IR）法（相对法）。NMR仪价格昂贵，且维护运行成本高，难以普及；IR仪操作简单，普及率高，其测定结果与NMR仪测定结果之间具有相关性[7-10]。

目前，关于SSBR生胶微观结构测试的相关标准及文献报道较多，对于SSBR硫化胶的微观结构测定尚未见报道。本工作是在氮气保护下，用邻二氯苯回流煮沸分解SSBR硫化胶，采用IR溴化钾涂膜法测定轮胎中常用的3种SSBR并用硫化胶的微观结构，如不同牌号的SSBR并用胶、顺丁橡胶（BR）/SSBR并用胶和天然橡胶（NR）/SSBR并用胶，并研究IR法与NMR法测定结果之间的相关性。

作者简介：刘丽（1985—），女，山东泰安人，青岛双星轮胎工业有限公司工程师，硕士，主要从事轮胎配方分析和材料检测工作。
E-mail：lduliuli@126.com

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR，牌号5251和6361，韩国锦湖石化公司产品；BR，牌号9000，中国石化北京燕山石化公司产品；NR，SMR20，马来西亚产品；丙酮和邻二氯苯，分析纯，国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如下（用量/份）：生胶 100，炭黑N375 50，氧化锌 3，硬脂酸 1，防老剂6PPD 1.5，防老剂TMQ 1，硫黄 2，促进剂TBBS 1。

1.3 试验仪器

Nicoletis 50型IR仪、溴化钾片和0.1 mm厚金属隔片，美国Thermo Fisher公司产品；Cryomill型冷冻研磨仪，德国莱驰公司产品；索氏提取器，国药集团化学试剂有限公司产品；DZF-6050型真空干燥箱，上海一恒科学仪器有限公司产品；ME104T型分析天平，瑞士METTLER-TOLEDO公司产品。

1.4 试样制备

将2 g硫化胶剪成3 mm左右的颗粒，放入冷冻研磨仪中研磨至粉末状；用滤纸包好，放入索氏提取器中，水浴温度为80 ℃，用丙酮提取16 h；取出试样后在50 ℃真空干燥箱中干燥2 h；取1 g研磨后

的硫化胶，放入100 mL两口圆底烧瓶中，加50 mL邻二氯苯，在氮气保护下回流煮沸；过滤后吸取滤液在溴化钾片上涂膜，待溶剂挥发后用IR仪在吸光度模式下测试600～1 200 cm^{-1}波数范围内的光谱。

2　结果与讨论

2.1　回流煮沸时间的选择

以SSBR5251硫化胶为试样，测定不同回流煮沸时间下SSBR硫化胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数，结果如表1所示。

表1　不同回流煮沸时间下SSBR硫化胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数测定结果　%

回流煮沸时间/h	1，2-乙烯基	苯乙烯
3	53.63	33.89
7	53.95	32.78
11	53.67	32.69
16	53.52	32.74

从表1可以看出：当回流煮沸时间从7 h延长至16 h时，SSBR硫化胶的1，2-乙烯基和苯乙烯的质量分数变化很小；而回流煮沸时间从3 h延长至7 h时，SSBR硫化胶的苯乙烯质量分数的变化略微明显。因此，对回流煮沸3和7 h的SSBR硫化胶再做进一步探究，从中选择一个合适的煮沸时间。

以SSBR5251/SSBR6361并用比为80/20的硫化胶为试样，分别在回流煮沸3和7 h时制备3个平行试样（分别编号为3h-1，3h-2，3h-3，7h-1，7h-2和7h-3），测定其1，2-乙烯基和苯乙烯的质量分数，结果如表2所示。

从表2可以看出，回流煮沸3和7 h后SSBR5251/SSBR6361并用胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数变化很小，考虑到试验效率，本研究选择3 h作为试样的回流煮沸时间。

表2　SSBR5251/SSBR6361并用胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数测定结果　%

项　目	1，2-乙烯基	苯乙烯
3h-1	51.49	36.20
3h-2	51.12	36.76
3h-3	50.96	36.31
平均值	51.19	36.42
7h-1	51.50	36.00
7h-2	51.40	36.30
7h-3	51.20	36.70
平均值	51.37	36.33

2.2　SSBR并用硫化胶微观结构的测定

2.2.1　SSBR5251/SSBR6361并用胶

选取已知微观结构的SSBR5251和SSBR6361，制备SSBR5251/SSBR6361并用比分别为100/0，80/20，50/50，40/60，20/80和0/100的并用胶。

分别采用IR法和NMR法测定SSBR5251/SSBR6361并用胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数，结果如表3所示。两种方法测定结果的关系曲线如图1和2所示，R^2为相关因数。图1曲线方程为$y=0.397\ 1x+21.576\ 2$，$R^2=0.998\ 1$；图2曲线方程为$y=0.686\ 2x-0.933\ 1$，$R^2=0.997\ 8$。

表3　SSBR5251/SSBR6361并用胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数（IR法和NMR法）测定结果　%

SSBR5251/SSBR6361并用比	1，2-乙烯基		苯乙烯	
	IR法	NMR法	IR法	NMR法
100/0	53.85	42.90	32.41	21.00
80/20	51.30	41.98	36.11	24.00
50/50	47.60	40.59	41.30	27.50
40/60	46.60	40.13	42.96	28.80
20/80	44.50	39.20	47.02	31.40
0/100	42.15	38.28	51.25	34.00

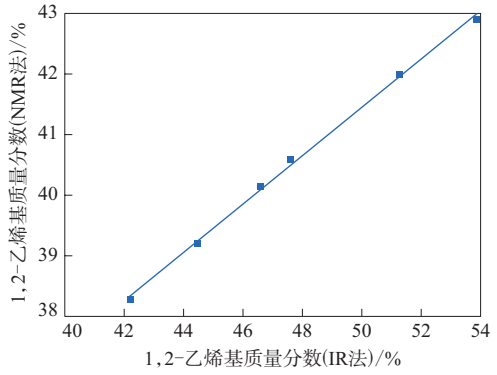

图1　IR法和NMR法测定SSBR5251/SSBR6361并用胶的1，2-乙烯基质量分数的关系曲线

从表3、图1和2可以看出，SSBR5251/SSBR6361并用胶的1，2-乙烯基和苯乙烯质量分数的IR法测定结果与NMR法测定结果之间呈现良好的线性关系。

2.2.2　BR/SSBR并用胶

选取已知微观结构的BR9000和SSBR5251，制备BR/SSBR并用比分别为90/10，80/20，70/30，60/40，50/50，40/60，20/80和10/90的并用胶。

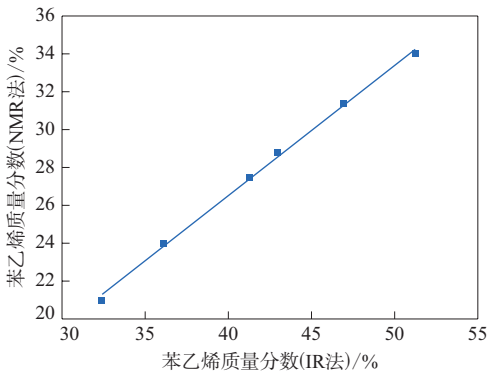

图2 IR法和NMR法测定SSBR5251/SSBR6361并用胶的苯乙烯质量分数的关系曲线

分别采用IR法和NMR法测定BR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数,结果如表4所示。两种方法测定结果的关系曲线如图3和4所示。图3曲线方程为$y=0.707\ 9x+1.829\ 8$,$R^2=0.993\ 3$;图4曲线方程为$y=0.364\ 7x+6.814\ 3$,$R^2=0.997\ 7$。

从表4、图3和4可以看出:当SSBR并用比小于40%时,IR法无法测得有效数据;当SSBR并用比为40%～90%时,BR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数的IR法测定结果与NMR法测定结果之间呈现良好的线性关系。

表4 BR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数测定结果 %

BR/SSBR并用比	1,2-乙烯基		苯乙烯	
	IR法	NMR法	IR法	NMR法
90/10	7.07	6.18	−12.21	2.10
80/20	12.63	10.26	−6.89	4.20
70/30	18.30	14.34	−0.47	6.30
60/40	23.13	18.42	4.68	8.40
50/50	29.51	22.50	10.12	10.50
40/60	34.80	26.58	15.13	12.60
20/80	47.91	34.74	28.11	16.80
10/90	50.98	38.82	32.81	18.90

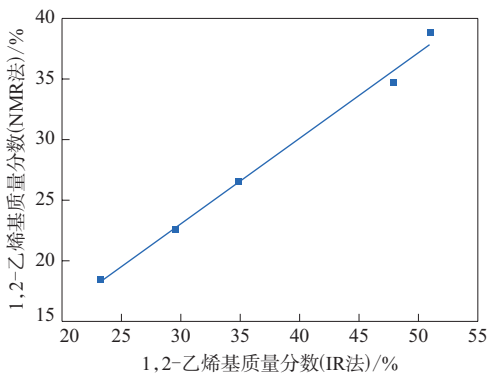

图3 IR法和NMR法测定BR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基质量分数的关系曲线

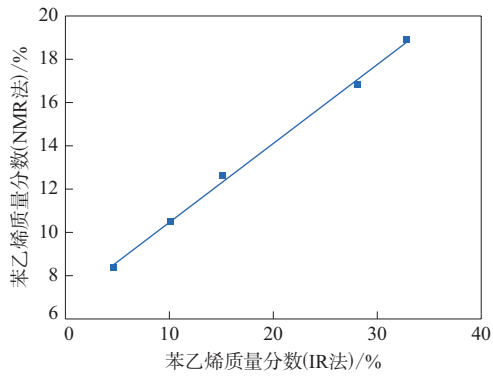

图4 IR法和NMR法测定BR/SSBR并用胶的苯乙烯质量分数的关系曲线

2.2.3 NR/SSBR并用胶

选取NR和已知微观结构的SSBR5251,制备NR/SSBR并用比分别为90/10,80/20,70/30,60/40,50/50,40/60,30/70,20/80和10/90的并用胶。因试样回流煮沸时间为3 h时,测试结果未能呈现规律性,故而将回流煮沸时间延长至16 h。

分别采用IR法和NMR法测定NR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数,结果如表5所示。两种方法测定结果的相关散点如图5和6所示。

从表5、图5和6可以看出,当SSBR并用比为40%～90%时,IR法测定的1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数基本不变。可见两种方法应用于NR/SSBR并并用胶中1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数测定未能呈现良好的线性关系结果。

表5 NR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数测定结果 %

NR/SSBR并用比	1,2-乙烯基		苯乙烯	
	IR法	NMR法	IR法	NMR法
90/10	17.84	4.29	11.24	2.10
80/20	33.54	8.58	23.32	4.20
70/30	43.60	12.90	25.50	6.30
60/40	47.09	17.20	30.51	8.40
50/50	47.64	21.45	32.07	10.50
40/60	47.02	25.74	30.99	12.60
30/70	48.17	30.03	29.44	14.70
20/80	49.57	34.32	30.96	16.80
10/90	49.62	38.61	29.01	18.90

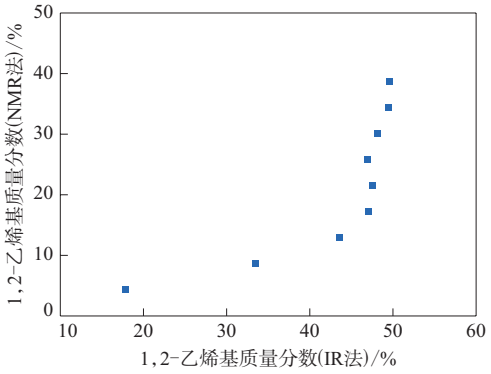

图5　IR法和NMR法测定NR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基质量分数散点

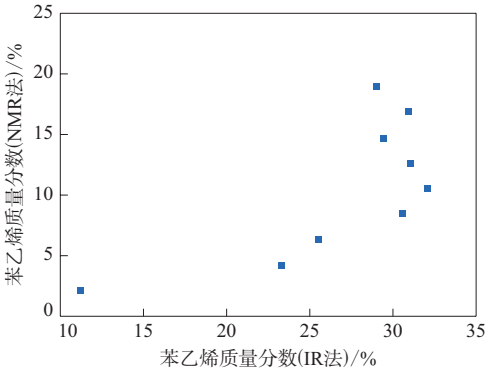

图6　IR法和NMR法测定NR/SSBR并用胶的苯乙烯质量分数散点

3　结论

在氮气保护下,用邻二氯苯回流煮沸分解硫化胶,过滤后滤液在溴化钾片上涂膜,采用IR法可以测定SSBR5251/SSBR6361并用胶和BR/SSBR并用胶的1,2-乙烯基和苯乙烯质量分数,IR法测定结果与NMR法测定结果之间呈现良好的线性关系,但是对于NR/SSBR并用胶,IR法与NMR法的测定结果之间并未呈现良好的线性关系。

参考文献:

[1] 谢遂志,刘登祥,周鸣峦. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京:化学工业出版社,1989.

[2] 张静,黄义钢,张锡熙,等. 不同牌号溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(12):730-734.

[3] 王新龙,贾红兵,吉庆敏,等. 溶聚丁苯的微观结构对其硫化胶性能的影响[J]. 南京理工大学学报,1999,24(3):210-214.

[4] 解希铭,王丽静,王雷雷. 不同炭黑对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(2):97-103.

[5] 杨玉琼. 溶聚丁苯橡胶的结构、性能、加工及应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2019.

[6] 董凌波. 溶聚丁苯橡胶耐屈挠疲劳性能的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2010.

[7] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会. 溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)微观结构的测定:GB/T 28728—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2013:1-13.

[8] 曹翠玲,丁文丽,刘爱芹. 红外光谱法定量分析天然橡胶/丁苯橡胶并用胶[J]. 橡胶科技,2016,14(12):43-45.

[9] 王超,吴爱芹,刘爱芹,等. 固体核磁共振法测定硫化丁苯橡胶中的苯乙烯[J]. 化学分析计量,2017,26(5):82-84.

[10] 刘植榕,汤华远,郑亚丽. 橡胶工业手册(修订版) 第八分册 试验方法[M]. 北京:化学工业出版社,1989.

收稿日期:2022-09-28

Determination of Microstructure of SSBR Vulcanizate by Infrared Spectroscopy

LIU Li, *WANG Jun*, *TANG Ming*, *ZHOU Lei*, *XU Jinyan*

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao　266400, China)

Abstract: In this study, the vulcanizates of the blends of different grades of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR), blends of cis polybutadiene rubber (BR) and SSBR, and blends of natural rubber (NR) and SSBR were decomposed in the boilingo-dichlorobenzene under nitrogen, and the mass fraction of 1, 2-vinyl and styrene units in the vulcanizates were determined with the sample from decomposition by using infrared spectroscopy (IR). The results showed that for SSBR5251/SSBR6361 blends and BR/SSBR blends, there was a good linear relationship between IR and nuclear magnetic resonance (NMR) test results; but for NR/SSBR blends, there was no correlation between IR and NMR test results.

Key words: infrared spectroscopy; SSBR; BR; NR; 1, 2-vinyl; styrene