

红外光谱法测定1,2-聚丁二烯中1,4-聚合物含量

王超,刘爱芹

(怡维怡橡胶研究院有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:研究红外光谱法测定1,2-聚丁二烯中1,4-聚合物的含量。试验结果表明,通过测定1,4-聚丁二烯标准品和待测1,2-聚丁二烯混合物的红外光谱,计算两者红外特征峰的校正因子,进而得出1,2-聚丁二烯样品中1,4-聚合物的相对含量。该方法操作简便,分析结果与核磁共振法所测结果有很好的相关性。

关键词:红外光谱;1,2-聚丁二烯;1,4-聚丁二烯

中图分类号:TQ333.2;O657.33 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)09-0564-03

1,2-聚丁二烯橡胶(简称1,2-PBR)因具有优异的抗湿滑性能和良好的耐热老化性能而成为制造高速子午线轮胎和航空轮胎的理想弹性材料之一,在轮胎工业中备受重视^[1-2]。与其他胶种相比,1,2-PBR的滚动阻力和动态生热较低,用于胎面胶使轮胎的能耗较低。由1,3-丁二烯聚合而得到的聚丁二烯存在顺式1,4-、反式1,4-及1,2-三种链结构。通过控制催化剂种类和试验条件可以得到纯度较高的1,2-PBR,但1,4-PBR作为副产物也不可避免地随之产生,因此准确测定1,2-PBR中1,4-PBR的含量,对优化橡胶制品质量、研究结构与性能的关系有重要意义^[3]。

目前,测定1,2-PBR和1,4-PBR比较有效的方法是核磁共振,但仪器昂贵,普及率低。一般的红外光谱方法可以定性两者的结构,但无法定量。本工作采用红外光谱法,通过测定1,2-PBR和1,4-PBR红外特征峰的出峰效率校正因子,定量两种聚合产物的比例。

1 实验

1.1 试剂和样品

待测1,2-PBR为市售品;1,4-PBR标准品为本公司提供的顺丁橡胶(BR9000);氯仿,分析纯,天津市博迪化工有限公司产品;氘代氯仿(CDCl₃),分析纯,青岛腾龙微波试剂公司产品。

作者简介:王超(1982—),男,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎和橡胶材料的分析检测工作。

1.2 测试仪器及条件

Magma-IR750型傅里叶转换红外光谱仪,美国Nicolet公司产品,分辨率为4 cm⁻¹,波数范围为4 000~400 cm⁻¹,DTGS检测器,32次扫描。

AVANCE 400型超导傅里叶变换波谱仪,德国Bruker公司产品,5 mm宽带探头,工作频率为400 MHz,溶剂为CDCl₃,内标为四甲基硅烷(TMS),室温下测试。

1.3 测试原理

以红外光谱中660~1 000 cm⁻¹聚丁二烯双键的摇摆振动峰作为定性和定量依据。1,3-丁二烯在不同的催化剂和试验条件下生成1,2-PBR、1,4-PBR或两者的共聚物,其中1,2-PBR中=CH的摇摆振动峰在907 cm⁻¹处,1,4-PBR中=CH的摇摆振动峰在737 cm⁻¹处,假设1,2-PBR和1,4-PBR的=CH面外变角振动(907和737 cm⁻¹)出峰效率比为 k ,通过 k 值即可得到两者比例。在共聚物中1,4-聚合的=CH摇摆振动峰从737 cm⁻¹移动到668 cm⁻¹,鉴于此,用1,4-PBR标准品单标样即可求出校正因子 k 。分别称取一定量的1,2-PBR待测样品和1,4-PBR标准品于氯仿中混合,进行红外光谱测试, S_{908} , S_{667} 和 S_{738} 为配制混合物中相应波长的峰面积; $m_{1,2}$ 为1,2-PBR的质量, $m_{1,4}$ 为1,4-PBR的质量,通过下式可求 k 值:

$$\frac{kS_{908} + S_{667}}{S_{738}} = \frac{m_{1,2}}{m_{1,4}} \quad (1)$$

单独取待测1,2-PBR进行红外光谱测试, S'_{908} 和 S'_{667} 为相应波长的峰面积,用下式即可求出1,2-PBR中1,4-聚合质量分数(w):

$$w = \frac{S'_{667}}{kS'_{908} + S'_{667}} \quad (2)$$

1.4 样品制备

将待测1,2-PBR样品和1,4-PBR标准品剪碎成直径1 mm左右的颗粒,分别称取约0.2 g(记录质量 $m_{1,2}$ 和 $m_{1,4}$)置于100 mL锥形瓶中,加入20 mL氯仿,震荡、超声处理使其完全溶解,溶解液倒入直径10 cm的称量瓶中,待溶剂基本挥发后将称量瓶置于烘箱中105 ℃加热20 min,即可成膜待测。同样方法制备1,2-PBR和1,4-PBR结构的混合物。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

待测1,2-PBR和1,2-PBR与1,4-PBR结构混合物的红外光谱分别如图1和2所示。由图1和2可见,不同取代类型的烯烃C—H面外变角振动在1 000~800 cm^{-1} 区域内有各自高度特征的吸收峰,其中,737 cm^{-1} 处为顺式1,4-PBR中CH=的面外变角振动峰,908 cm^{-1} 左右处为1,2-PBR中 CH_2 =的面外变角振动峰,当丁二烯发生1,4-和

1,2-共聚时,1,4-PBR的CH=的面外变角振动峰从737 cm^{-1} 移至667 cm^{-1} 。

2.2 校正因子计算

从图2中发现,737和667 cm^{-1} 处的峰发生部分重叠,直接积分误差会很大,因此采用Origin 6.10.52软件将红外光谱原始数据做图分峰后读取峰面积,数据见表1。

表1 1,2-PBR和1,4-PBR结构混合物红外光谱数据

序号	中心波数/ cm^{-1}	峰面积	峰面积比例/%
1	736.68	2 145.39	42.95
2	666.82	1 209.74	24.22
3	908.05	1 639.20	32.82

将表1中的峰面积比例带入式(1),其中, $S_{908}=32.82\%$, $S_{667}=24.22\%$, $S_{737}=42.95\%$, $m_{1,2}=0.254\text{ g}$, $m_{1,4}=0.200\text{ g}$,计算得到 $k=0.92$ 。

2.3 结果计算

同样用Origin 6.10.52软件将待测样品红外光谱原始数据做图分峰后读取峰面积,数据见表2。

表2 待测1,2-PBR样品的红外光谱数据

序号	中心波数/ cm^{-1}	峰面积	峰面积比例/%
1	668.03	976.49	21.40
2	909.17	1 741.29	78.60

将表2中峰面积比例带入式(2),其中, $S'_{908}=78.60\%$, $S'_{667}=21.40\%$,计算得到1,4-PBR的质量分数为0.228 4。

2.4 准确性验证

通过核磁共振方法对结果的准确性进行验证。核磁共振法以 CDCl_3 为溶剂进行氢谱测试,对质量分数为 $1.5\times 10^{-6}\sim 2.0\times 10^{-6}$ 的饱和 CH_2 峰面积和质量分数为 $4\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-6}$ 的双键H分别积分,通过峰面积相对含量即可求得1,2-PBR与1,4-PBR的含量比。红外光谱计算结果与核磁共振法测试结果的比较见表3。

结果显示,红外光谱法测定的1,4-PBR在聚丁二烯样品中的含量与核磁共振法测定结果相对

表3 红外光谱与核磁共振测试的1,4-PBR质量分数比较

序号	红外光谱法	核磁共振法	相对误差/%
1	0.113	0.105	7.6
2	0.228	0.194	17.5
3	0.311	0.359	-13.4

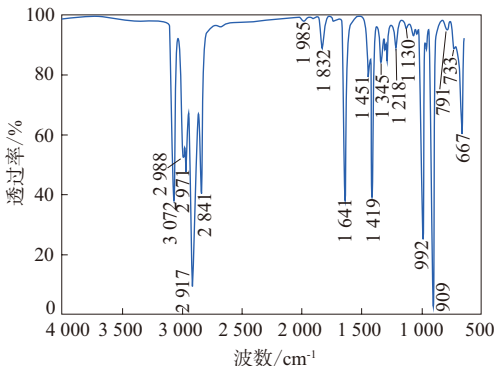


图1 待测1,2-PBR的红外光谱

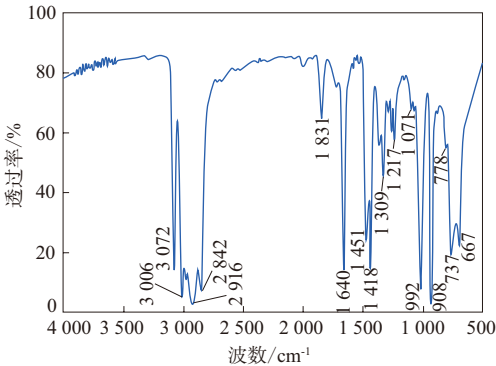


图2 1,2-PBR与1,4-PBR结构混合物的红外光谱

误差绝对值在7.6%~17.5%之间,能够满足橡胶原材料的质量控制要求。

3 结语

采用红外光谱法测定聚丁二烯样品中1,2-聚合物和1,4-聚合物的比例,通过测定两者双键上碳氢键的面外变角振动红外特征峰的效率校正因子,计算两者比例,定量结果与核磁共振法有很好

的相关性,且操作快捷、简便。

参考文献:

- [1] 张新惠,刘亚东,战敏. 1,2-聚丁二烯硫化胶热老化性能的研究[J]. 合成橡胶工业,1984,7(4):295-298.
- [2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997:39.
- [3] 王丽芳,王伟,郭滨诗,等. 1,2-聚丁二烯的研究进展[J]. 弹性体,2009,19(3):70-75.

收稿日期:2016-03-24

赛路士在中国台湾建厂

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年7月14日报道:

为满足美国轮胎预期增大的需求,赛路士(Tri-Ace)轮胎公司正在中国台湾建立一家轮胎生产厂。

该公司声称,这家环保绿色工厂将于2016年10月运营。总部位于中国的这家公司目前在中国大陆已经有一家工厂,其美国分部——赛路士轮胎美国公司的总部设在俄克拉荷马州塔尔萨。美国公司的总经理Homey Zhang表示,赛路士目前拥有专利超过50项,涉及轮胎设计、橡胶配方和轮胎制造。

赛路士美国公司正在美国增加销售人员,团队最新成员包括美国中南部销售经理Chip Beitel以及休斯敦仓库经理Thomas Varughese。该公司仍在为美国其他地区招聘销售人员。

此外,该公司已经与澳大利亚漂移赛专业车手Josh Robinson签署协议,聘请其为该公司美国漂移比赛的代言人。作为为期3年的协议的一部分,Josh Robinson将在美国各地主要赛车场地进行巡回赛和表演赛。

赛路士、Mark Ma签名系列和BlackBear品牌是赛路士公司Mark Ma家族的一部分。除了参与漂移和越野轮胎的市场竞争,该公司还生产超高性能轮胎、SUV/轻型载重轮胎以及冬季轮胎和商用车轮胎。

(赵敏摘译 吴秀兰校)

韩泰概念轮胎赢得红点设计奖

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年7月20日报道:

韩泰轮胎公司的越野概念轮胎DynaSync(见图1)赢得2016年红点设计奖(Red Dot Design Award)。



图1 DynaSync概念轮胎

DynaSync轮胎是韩泰轮胎公司与Vibram鞋底公司合作设计的下一代越野轮胎产品,可使越野驾驶安全而有力。胎面采用了Vibram的Carrarmato花纹设计,可提高山地牵引性能。蜂窝结构花纹可防止砂石刺扎和刮擦,还可改进吸震性能,确保操纵安全性。胎侧采用系列不同颜色胶料,使车主可将轮胎与车体颜色匹配。

这是韩泰轮胎公司2016年第4次荣获国际设计奖,前3次为2月份的iF设计奖及3月份的水星优秀奖和产品设计类红点设计奖。

(吴秀兰摘译 赵敏校)