

硫化胶制样技术对红外光谱分析的影响

周翠薇 朱 卫 戴庆平

(南京大学现代分析中心 210008)

张士齐

(南京理工大学非金属材料系 210014)

摘 要

样品粒径对硫化胶网络主链 α -亚甲基浓度影响较大,但对侧甲基浓度影响甚微。样品粒径减小会导致样品严重氧化,因此压片法红外光谱分析要严格控制样品粒径。样品浓度对分析结果也有较大影响。在样品粒径小于 $2\mu\text{m}$ 、样品与溴化钾质量比为 $(1\sim 5):1000$ 时,可获得较为理想的红外光谱图。

关键词:硫化胶,红外光谱分析,样品粒径,样品浓度

1 前言

用红外光谱分析硫化橡胶一般采用溴化钾压片法,但制样条件会对红外光谱分析结果产生一定影响。例如,压片的机械力会改变样品的结晶形式;对溴化钾过度研磨,会在 1100cm^{-1} 处产生吸收峰;离子交换和其它化学反应也可能发生^[1]。因此,只有严格控制制样条件才能使用压片法得到的红外光谱图具有可比性。另外样品在溴化钾中所占比例对测量准确度和分辨率也有很大影响,但不同文献报道的这个比例的波动范围不同,分别为 $0.1\%\sim 0.5\%$ ^[2]、 $0.5\%\sim 1\%$ ^[3]、 $1\%\sim 2\%$ ^[4]和 $0.1\%\sim 2.5\%$ ^[5]。

溴化钾压片法的散射光影响虽然较小,但样品粒径太大,仍然会使入射光发生反射而降低样品光束到达检测器的能量,使谱图基线升高。在短波长区,散射有时会使该区无吸收峰出现。为了减少散射现象,应使样品粒径小于入射光的波长。由于红外光谱图通常采用波数为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的区域(波长为 $2.5\sim 25\mu\text{m}$),因此样品粒径应小于 $2\mu\text{m}$ 。本文从样品粒径和样品浓度两个方面来研究制样技术对红外光谱分析的影响。

2 实验

由南京金陵橡胶厂提供硫化天然橡胶样品。其配方为:天然橡胶 100;硫黄 2.3;促进剂 1.7;氧化锌 5;硬脂酸 2.5;炭黑 52;碳酸钙 30;固体古马隆 12;锭子油 17;防老剂D 0.5。胶料用开炼机混炼,硫化条件为 $140^\circ\text{C}\times 35\text{min}$ 。

在常温下,样品经溶剂溶胀后置于研钵中研磨成不同大小的颗粒,抽干溶剂后用X650扫描电子显微分析仪观察粒径分布,然后分别与溴化钾以 $1:1000$ 的质量比例混合,取出 100mg 混合样压成直径为 13mm 、厚度为 0.8mm 的薄片,用Nicolet-170SX型傅立叶红外光谱仪测定其红外光谱图。

将硫化胶样品粉碎成粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒后,与溴化钾分别以 $1:1000000$ 、 $1:100000$ 、 $1:10000$ 、 $1:1000$ 、 $5:1000$ 和 $10:1000$ 的质量比例混合。称取 100mg 样品,压成直径为 13mm 、厚度为 0.8mm 的薄片,用Nicolet-170SX型傅立叶红外光谱仪测定。

3 结果与讨论

3.1 样品粒径对红外光谱图的影响

由于制样是在常温常压下进行的,因此样品粒径的大小与硫化胶网络的破坏程度和

* 南京大学分析中心测试基金资助。

硫化胶氧化程度密切相关。本文研究了5种粒径(1.6、1.4、0.9、0.6和0.4 μm)的样品的红外光谱图。下面分别予以讨论。

3.1.1 主链

在样品的粉碎制样过程中,硫化胶在机械力作用下产生引发-活化链式反应。这是通过应力作用在硫化胶网络分子内和分子间的键上产生的。由于内应力的分布不均匀,当集中于部分硫化胶网络键的能量大于链的键能时,链键断裂。从图1和图2可以看出,当样品平均粒径从1.6 μm 降至1.4 μm 时,天然橡胶在 α -亚甲基($-\text{CH}_2-$)处产生大量的断裂,因为图1中表征 $-\text{CH}_2-$ 中C—H不对称伸展振动(2919cm^{-1})的吸光度下降了56.3%;图2中表征 $-\text{CH}_2-$ 中C—H对称伸展振动(2850cm^{-1})的吸光度下降了62.3%。但是当样品粒径从1.4 μm 减至0.9 μm 时, α -亚甲基的断裂较少;当样品粒径从0.6 μm 减小到0.4 μm 时, α -亚甲基浓度基本无大变化,这与样品硫化胶网络中主链的

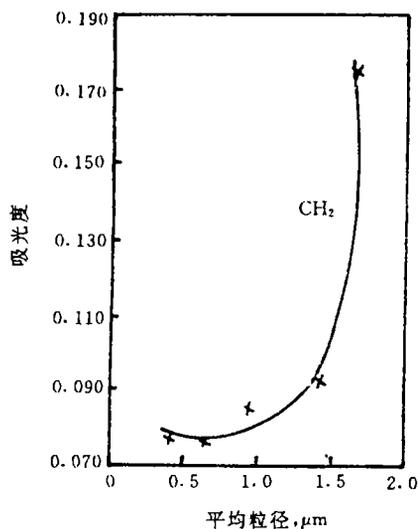


图1 样品中 α -亚甲基(2919cm^{-1})红外光谱吸光度与粒径的关系

分子量是否接近力化学反应的极限分子量有关。天然橡胶的极限分子量为70000^[6]。这些在图1和图2中表现得很明显。

样品粒径减小, α -亚甲基断裂数量增加。

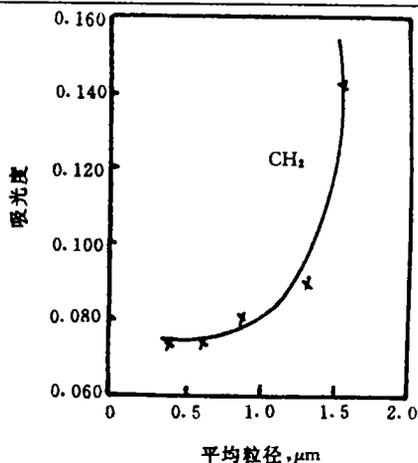


图2 样品中 α -亚甲基(2850cm^{-1})红外光谱吸光度与粒径的关系

从图3样品中 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 的C=C的对称伸展振动吸收峰(1636cm^{-1})的强度增加以及图4样品中 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 中 $=\text{CH}_2$ 剪式振动吸收峰(1399cm^{-1})的强度增加也可以看出这点。因为 α -亚甲基断裂产生的端自由基处于不稳定状态,链转移形成端烯基,虽然它与 α -亚甲基断裂的浓度在粒径为1.4 μm 时并不完全对立,但其随粒径减小而增加的趋势是显而易见的。

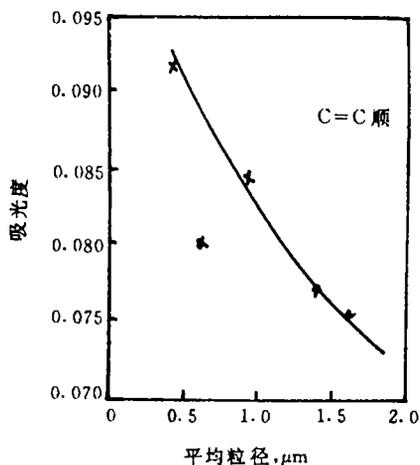


图3 样品中乙烯基(1636cm^{-1})红外光谱吸光度与粒径的关系

图5中的直链单硫键 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 的伸展振动吸收峰(668cm^{-1})强度随样品粒

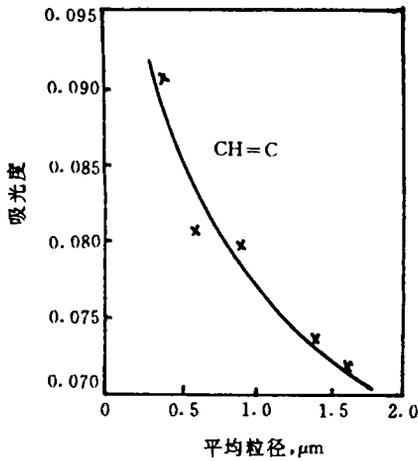


图 4 样品中端烯基(1993cm⁻¹)红外光谱吸光度与粒径的关系

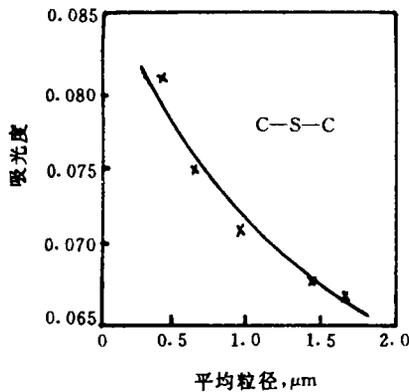


图 5 样品直链单硫键(668cm⁻¹)红外光谱吸光度与粒径的关系

径减小而增大的趋势也表明单硫自由基与主链在 α-亚甲基处断裂产生的自由基键合浓度因样品比表面增加而增加,这与硫化胶疲劳初期的结果相似^[7~9]。

3.1.2 侧基

在机械力作用下的聚合物力化学反应,最有效的是分子量最高的分子链,而且聚合物的力化学反应有一极限分子量,即低于这一分子量时不产生力化学反应^[10]。因此在机械力作用下断裂或活化的只是长分子和交联键。支链、侧基和主链链侧上的原子并未受到机械力场的作用,确切地说,是应力很小,因而不受直接的活化作用^[6]。图 6 表明,在粉碎制样过程中,虽然主链发生强烈的断裂,但是

侧甲基(2963cm⁻¹)浓度并没发生多大变化。

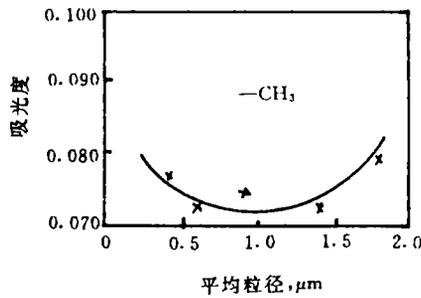


图 6 样品中侧甲基(2963cm⁻¹)红外光谱吸光度与粒径的关系

3.1.3 含氧基

天然橡胶氧化可产生多种含氧化合物^[13],图 7~9 分别是样品 R-C(=O)-OR 中 C-O-C 的反对称伸展振动吸收峰

的反对称伸展振动吸收峰

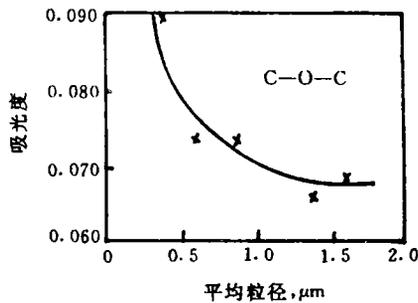


图 7 样品中 C-O-C(1262cm⁻¹)红外光谱吸光度与粒径的关系

OH
|
R-C-R'
|
CH₃

动吸收峰(1120cm⁻¹)和 R-CH(OH)-R' 中 C-O 的伸展振动吸收峰(1092cm⁻¹)与样品粒径的关系。从图中可以看出,制样时样品粒径从大到小的变化所引起的含氧化合物浓度的相对变化仅次于主链 α-亚甲基浓度的相对变化。但是,在粒径为 0.4~0.6μm 区间,由于橡胶样品主链的分子量接近力化学反应的极限分子量,α-亚甲基浓度的变化趋向平

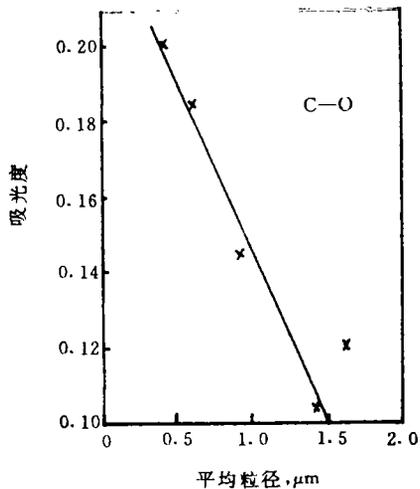


图8 样品中C—O(1120cm⁻¹)红外光谱吸光度与粒径的关系

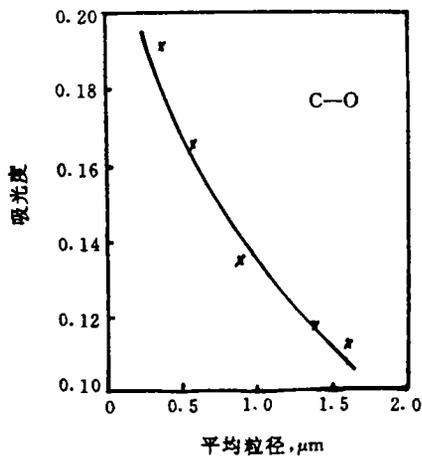


图9 样品中C—O(1092cm⁻¹)红外光谱吸光度与粒径的关系

缓,而含氧化合物浓度仍然呈急剧上升趋势。因为氧化反应与应力反应不同,它与分子量大小无关,只与化合物的基团有关,所以制样过程中的氧化反应是很强烈的,但羟基浓度增加较大,酯基浓度增加较小。

3.2 样品浓度对红外光谱图的影响

图10和图11是样品与溴化钾质量比为1:1000000和1:100000时的红外光谱图。从图中可以看出,由于浓度太小,振动能量吸收太少,在高波数区无吸收峰出现。这与样品粒径较大,在高波数区散射现象很严重,降低了样品光束到达检测器上的能量所产生的结

果一样。在低波数区虽有吸收峰,但其吸光度是很低的。当样品浓度由1:1000000增加到1:100000时,除低波数区吸收峰强度有所增加外,还出现了波数为1178cm⁻¹、1138cm⁻¹和1093cm⁻¹的吸收峰,使吸收峰形状也有所变化。

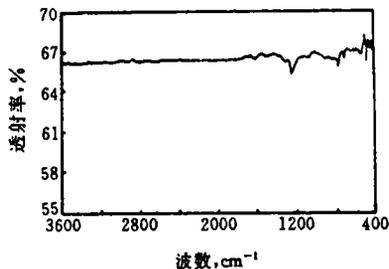


图10 样品与溴化钾质量比为1:1000000时的红外光谱图

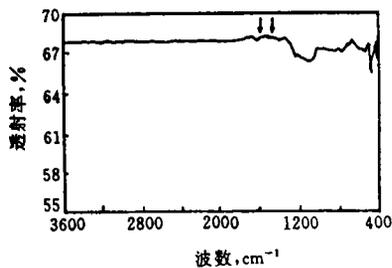


图11 样品与溴化钾质量比为1:100000时的红外光谱图

图12是浓度为1:10000的红外光谱图。图12表明,由于样品浓度增加,样品在高波数区吸收能量的百分数可以记录下来,但是这时在800~400cm⁻¹的低波数区的吸收强度较弱。

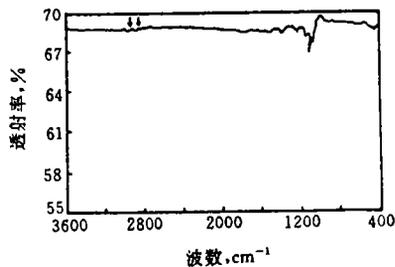


图12 样品与溴化钾质量比为1:10000时的红外光谱图

图13是样品与溴化钾的质量比为1:1000时的红外光谱图。从图13中可以看出,用溴化钾压片法测定硫化胶红外光谱图时,样品与溴化钾的质量比以1:1000为最好。这时,无论是高波数区还是低波数区都有强吸收峰,其透过率较真实地反映了与样品浓度相对应的吸收能量,而且其精细结构分明,有较高的分辨率。

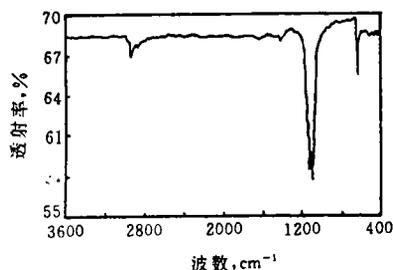


图13 样品与溴化钾质量比为1:1000时的红外光谱图

图14是样品与溴化钾质量比为5:1000时的红外光谱图。图14表明,当硫化胶样品在溴化钾中的浓度增加到5:1000时,由于样品粒子对红外光的大量吸收,使红外光谱吸收峰的强度下降,降低了测量精确度。另一方面,在高波数区虽然仍然有吸收峰,但无精细结构,分辨率不高。

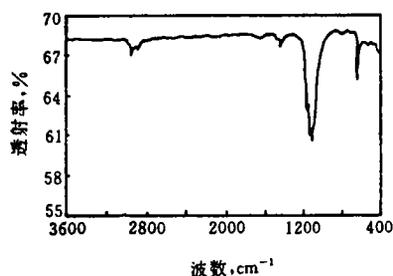


图14 样品与溴化钾质量比为5:1000时的红外光谱图

在样品浓度为10:1000的红外光谱图中,由于样品浓度过大,射入的红外光全部被

吸收,这时的透过率接近于零,无法进行分析(图略)。

从上面的讨论中可以看出,对于炭黑补强的硫化天然橡胶,用压片法进行红外光谱分析时,文献[2]的浓度比较合适。当浓度太小时,吸收红外光的能量太少,降低了测量精确度,在高波数区还看不到能量吸收,使测量结果失真。当浓度太大时,分辨率降低,红外光的透过率几乎为零。

4 结论

(1)红外光谱分析的压片法制样过程对炭黑补强的硫化天然橡胶结构有较大影响。粒径减小时,主链的 α -亚甲基浓度下降很大;端烯基浓度增加;单硫键浓度稍有增加;侧甲基浓度变化不大;氧化反应所产生的羟基浓度增加很大,其相对值仅次于 α -亚甲基;酯基浓度也增加,但其相对值较小。

(2)样品粒径明显影响红外光谱分析结果,应严格控制样品粒径。

(3)样品与溴化钾的质量比以1:1000左右为最佳,此时测量精确度高,分辨率也较高。样品浓度较低或较高时,测量精确度低,分辨率差。当质量比达到10:1000时,红外光透过率几乎为零。

参考文献

- [1] Hampton, R. R., Rubber Chem. and Technol., 45, 546(1972).
- [2] Hampton, R. R., Rubber Chem. and Technol., 45, 560(1972).
- [3] 董庆年, 红外光谱法, 70, 化学工业出版社, 北京, 1979.
- [4] J. F. 拉贝克著, 吴世康等译, 高分子科学实验方法, 145, 科学出版社, 北京, 1986.
- [5] 橡胶工业手册编写小组, 橡胶工业手册第六分册, 343, 化学工业出版社, 北京, 1979.
- [6] Кузвминский, А. С. 等著, 张隐西等译, 弹性体制造、加工和应用的物理化学基础, 267, 化学工业出版社, 北京, 1983.

(收稿日期:1993-06-28)

Influence of Vulcanisate Sample Preparation on Infrared Spectroscopic Analysis

Zhou Cuirwei and Dai Qingping

(Nanjing University, Jiangsu)

Zhang Shiqi

(Nanjing University of Technology, jiangsu)

Abstract

Grain size of the vulcanisate sample exerts a tremendous influence on the concentration of α -methylene in the vulcanisate network but a slightest effect on the concentration of the methylside groups. A reduced sample grain size will result in a strong oxidation, thus the KBr disc technique for infrared spectroscopic analysis requires a strict control of the sample grain size. Furthermore, the sample concentration will also have a considerable influence on the result of the analysis. When the sample is pulverised into grains of less than $2\mu\text{m}$ and the mass ratio of the sample and KBr is in the range of 1 : 1000~5 : 1000, a spectrum of high resolution can be obtained.

Keywords: vulcanisate, infrared spectroscopic analysis, sample grain size, sample concentration.

开炼机辊筒工作面的简易修复

开炼机长时间运转后会在辊筒工作面的中间部分产生明显的磨损,在加工薄胶片时可以看到两侧薄中间厚的不均匀现象。本厂现有的一台 $\phi 450\text{mm}$ 开炼机,当两个辊筒辊端部位靠近时,辊筒中间部位的间隙为 1mm ,经采用简易方法处理后,取得满意的结果。现将该处理方法介绍如下。

将粒径为 0.250mm 、 0.045mm 的金刚砂分别放入两个盒中并加水至淹没过砂面稍高一点,备用。将开炼机启动运转,调小辊距,使两上辊筒辊端部位靠近。用手刷沾粒径为

0.25mm 的金刚砂水均匀涂刷在辊端部位,由于两辊的速比不同而产生研磨,经多次反复研磨,并逐步调整辊距。随着辊端部位的不断研磨,辊筒中间部分的缝隙变小,待辊筒研磨至用肉眼看不到中间存有缝隙时,再换用粒径为 0.045mm 的金刚砂水细磨,直至辊筒平滑为止。然后,用清水将辊筒清洗干净,便可再用于生产。

另外,处理时应注意两点问题:①涂刷砂水时一定要均匀一致,切不可让金刚砂集中一处,以免将辊筒研磨出沟槽;②严禁金刚砂进入开炼机轴承内。

(丹东轮胎厂 任传斌供稿)