

橡胶的几种现代分析方法

吴振耀 杨卫

(华南理工大学高分子系 510641)

摘要 本文主要介绍固体核磁共振法(固体 ^{13}C -NMR)、质谱法(MS)和傅里叶变换红外光谱法(FTIR)的近代分析方法在橡胶硫化胶分析中的应用。NMR法能分析橡胶链中单元链节的组成、结构;MS法能分析橡胶基材及结构,橡胶中的有机配合剂和橡胶的表面性质;FTIR法能分析橡胶硫化过程的还原作用和老化过程中的基团变化情况。

关键词 固体核磁共振法,质谱法,傅里叶变换红外光谱法,橡胶分析,天然橡胶,硫化胶

聚合物微观结构分析包括聚合物链结构分析(如链的组成、单体的排列和序列分布、链的空间立构、分子量等);聚合物的聚集态结构分析;聚合物微压结构和组成的分析和聚合物表面分析等等。近代应用于聚合物微观结构分析的方法已有很多种,例如:核磁共振,电子自旋共振谱,红外光谱,紫外光谱,拉曼光谱,质谱,色谱,透视电镜,X射线分析,以及用于聚合物表面分析的X射线光电子能谱,俄歇电子能谱,二次离子质谱,静态二次离子质谱,场离子质谱等等。现选择其中应用较多、发展较快的几种分析方法^[1~5]在橡胶分析中的应用作一介绍。

1 应用固体核磁共振法分析硫化胶结构

在聚合物链结构分析中,固体核磁共振(固体 ^{13}C -NMR,简称NMR)是一种最有效的分析方法。它能分析聚合物链中单元链节的组成、结构和链的立体结构、序列结构^[5,6]。应用NMR方法分析硫化胶结构主要是:①硫化交联点在橡胶分子链上的位置及分布情况;②交联键的性质,对硫黄硫化胶而言是属单硫键、双硫键或多硫键;③因硫化作用引起的其它化学反应而导致的链改性,如环化、侧基的生成、主链构型构象变化等。R. A. Komoroski 和 A. M. Zaper 等应用NMR方法对硫化胶结构进行了分析^[7~18]。

由于超导磁场和脉冲傅里叶变换技术的应用,使NMR仪器的分辨率得到很大的提高,使固体样品也能得到像溶液样品一样的高分辨的NMR谱,这些技术有:高质子去偶(HPPD),魔角样品自旋技术(MAS),交叉极化技术(CP)。图1为聚丁二烯的MAS和一般的NMR分析谱对比,谱线A是应用一般的NMR方法得到的,谱线B是应用MAS方法得到的^[20],可以看出A线比B线宽大,故A线很难或者不能分辨出微细的结构,特别是在脂碳部分的几个峰都叠加在一起,而B线把几个峰区都分开了。

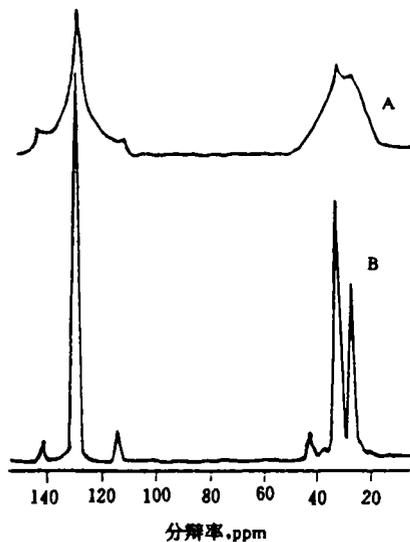
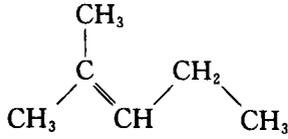


图1 MAS方法对聚丁二烯NMR方法分辨率的影响

应用 NMR 方法分析天然橡胶交联结构之前,用模型有机化合物进行 NMR 方法研究。与天然橡胶的链节一样的模型化合物是 α -甲基-戊烯-2,它的结构是:



这一模型化合物与硫黄反应可能生成的各种结构及它们的 C—S 键的化学位移值均列于

表 1,表中计算值是以已知一些有机化合物的化学位移值;加上含硫结构的脂碳原子的附加值而得到的。表 2 列出了含硫的脂碳原子的化学位移附加值。表 3 列出了一些已知结构化合物的化学位移值。例如:以 A_1SA_1 为例, A_1 在与硫连接的是表 3 中 2-甲基-戊烯-2 中的第 4 碳原子,它的化学位移值为 21.5,再从表 2 中查得与 R—S—连接的第 1 个碳原子附加值 $C_1=+17.9$,所以 $A_1 SA_1$

表 1 天然橡胶模型化合物各种交联结构中碳的化学位移值

| 模型化合物 ^(a) | C—S 键 | 化 学 位 移 值 | |
|----------------------|-------------|-----------|-------|
| | | 实 验 值 | 计 算 值 |
| A_1SA_1 | HC—S— | 36.8 | 39.4 |
| A_1SA_2 | HC—S— | 36.8 | 39.4 |
| | $H_3C-C-S-$ | 47.1 | 44.3 |
| A_1SSA_1 | HC—S—S— | 43.6,44.0 | 46.7 |
| A_1SSA_1 | HC—S—S—S— | 44.1 | 46.7 |
| B_1SB_1 | H_2C-S- | 40.0 | 43.6 |
| B_1SSB_1 | $H_2C-S-S-$ | 48.9 | 50.9 |
| B_1SB_2 | H_2C-S- | 40.0,40.4 | 43.6 |
| | HC—S— | 53.2,54.7 | 58.2 |

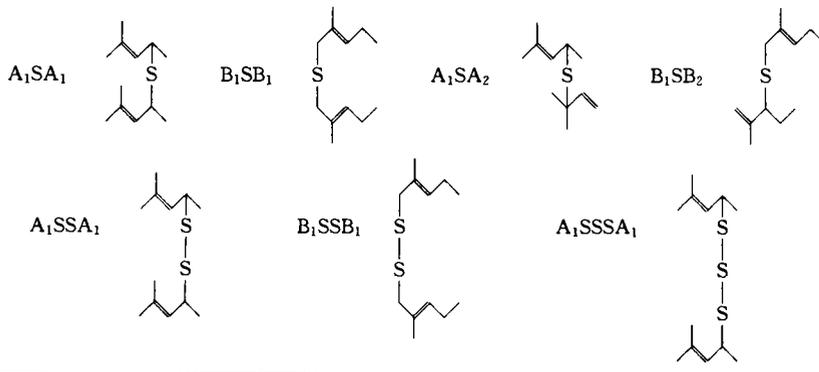


表 2 脂碳附加常数

| | | | | |
|-----------|-------------|-------------|------------|------------|
| HS— | $C_1=+10.5$ | $C_2=+11.4$ | $C_3=-3.6$ | $C_4=-0.2$ |
| CH_3-S- | $C_1=+20.4$ | $C_2=+6.2$ | $C_3=-2.7$ | $C_4=+0.3$ |
| R—S—S— | $C_1=25.2$ | $C_2=+6.6$ | $C_3=-3.4$ | $C_4=-0.1$ |
| R—S— | $C_1=+17.9$ | $C_2=+7.1$ | $C_3=-3.0$ | $C_4=-0.1$ |

的 C—S 键的碳原子化学位移值为:21.5 + 17.9=39.4ppm。从表 1 看出,模型化合物与

硫反应生成的各种可能结构中,C—S 键的碳化学位移值以理论计算的和从实验而得的基

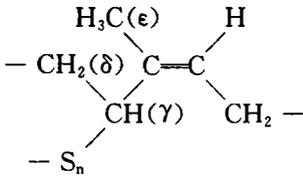
本上是相符合的,这说明用 NMR 方法研究橡胶交联结构时,有可能分辨出不同的交联键性质和交联点在分子链中的位置。

表 3 一些化合物的化学位移值

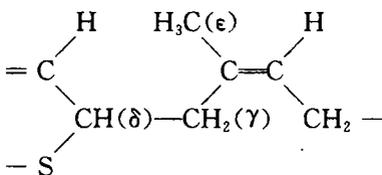
| | | |
|-------------------|--|-------------|
| 顺 1,4 聚异戊二烯 | | |
| 5 CH ₃ | | 1-134.8 ppm |
| | | 2-125.3 |
| | | 3-32.5 |
| | | 4-26.7 |
| | | 5-23.6 |
| 乙丙链段 | | |
| | | 1-27.6 ppm |
| | | 2-37.5 |
| | | 3-33.1 |
| | | 4-37.5 |
| | | 5-27.6 |
| | | 6-20.1 |
| 2-甲基戊烯-2 | | |
| | | 1-25.7 ppm |
| | | 2-130.6 |
| | | 3-126.9 |
| | | 4-21.5 |
| | | 5-14.5 |
| | | 6-17.5 |
| 2-甲基戊烯-1 | | |
| | | 1-110.0 ppm |
| | | 2-145.8 |
| | | 3-40.3 |
| | | 4-21.0 |
| | | 5-13.8 |
| | | 6-22.4 |
| 4-甲基戊烯-2 | | |
| | | 1-12.3 ppm |
| | | 2-138.6 |
| | | 3-121.3 |
| | | 4-26.4 |
| | | 5-22.9 |

下面是天然橡胶以硫黄作交联剂,从理论上预测它的可能结构^[22]。

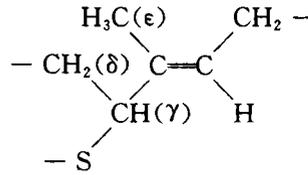
结构 I



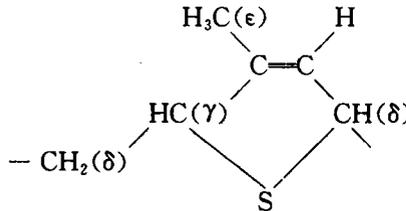
结构 II



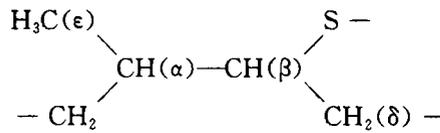
结构 III



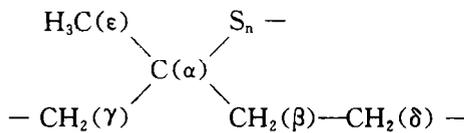
结构 IV



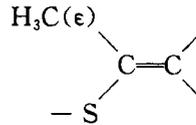
结构 V



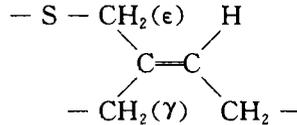
结构 VI



结构 VII



结构 VIII



它们是以天然橡胶的一个单体单元为基础,假定在不同位置可能生成的交联结构型态。单体单元各个碳原子在单体的位置标于括号之内,它们是:

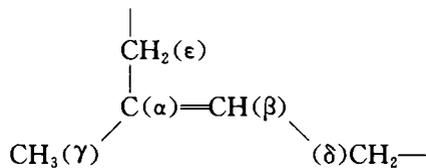


表4列出了结构I~结构VII的碳原子化

学位移计算值和实验值,可以看出8种可能结构的碳原子的计算和实验值是相符合的,这说明从实测得到的NMR谱的各峰的化学学位移值可以找到它所代表的交联结构。

从实验得到的固体 ^{13}C -NMR谱的定量

表4 硫黄硫化的天然橡胶8种结构中碳原子的化学学位移值

| 结构 | 碳原子 | 化学位移, ppm | | |
|----------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------|
| | | 计 算 值 | | 实验值 |
| | | A ^a | B ^b | |
| I ^c | -S _n -CH(γ)< | 57.7 | 57.5 | 56.8 |
| | -CH ₂ (δ)- | 33.3 | 32.7 | 34.2 |
| | -CH ₃ (ϵ) | 20.2 | 19.6 | ca. 20.0 |
| II | -S-CH(δ)< | 44.6 | 44.7 | 44.6 |
| | -CH ₂ (γ)- | 39.6 | 38.5 | 40.1 |
| | -CH ₃ (ϵ) | 23.5 | 23.5 | ca. 23.5 |
| III | -S-CH(γ)< | 59.7 | 58.0 | 57.9 |
| | -CH ₂ (δ)- | 37.1 | 36.0 | 36.4 |
| | -CH ₃ (ϵ) | 13.1 | 12.1 | 13.1 |
| IV | -S-CH(δ)< | | 55.2 | 56.8 |
| | -S-CH(γ)< | | 51.4 | 50.2 |
| | -CH ₂ (δ)- | | ca. 31.9 | 32.5 |
| | -CH ₃ (ϵ) | | 15.9 | 16.1 |
| V | -S-CH(β)< | 55.9 | 55.8 | 56.8 |
| | -CH(α)< | 40.2 | 39.1 | 38.8 |
| | -CH ₂ (δ)- | 31.8 | 30.7 | ca. 30.5 |
| | -CH ₃ (ϵ) | 16.8 | 15.8 | 16.1 |
| VI | -S _n -C(α)< | 58.3 | 58.0 | 57.9 |
| | -CH ₂ (β)- | 44.5 | 43.9 | 44.6 |
| | -CH ₂ (γ)- | 44.5 | 43.9 | 44.6 |
| | -CH ₃ (ϵ) | 25.5 | 25.5 | - |
| | -CH ₂ (δ)- | 31.3 | 30.7 | ca. 31.0 |
| VII | -CH ₃ (ϵ) | 30.7 | 29.6 | ca. 30.0 |
| VIII | -S-CH ₂ (ϵ)- | 41.5 | 41.6 | 42.9 |
| | -CH ₂ (γ)- | 29.5 | 28.5 | ca. 30.0 |

注:(a)与单硫键连接的碳原子化学位移附加常数: $C_1=17.9\text{ppm}$, $C_2=+7.1\text{ppm}$, $C_3=-3.0\text{ppm}$;

(b)与单硫键连接的碳原子化学位移附加常数: $C_1=+18.0\text{ppm}$, $C_2=+6.0\text{ppm}$, $C_3=-4.0\text{ppm}$;

(c)与双硫/多硫键连接的碳原子化学位移附加常数:在A中为 $C_1=+25.2\text{ppm}$, $C_2=+6.6\text{ppm}$, $C_3=-3.4\text{ppm}$,

在B中为 $C_1=+25.0\text{ppm}$, $C_2=+6.0\text{ppm}$, $C_3=-4.0\text{ppm}$;

(d)表中ca.表示计算值。

分析得到天然橡胶硫黄硫化形成的交联结构主要是结构I、II和VIII,即硫键的形成主要在天然橡胶的 γ 、 δ 和 ϵ 位置上。在这3种结构中,结构I的量最多,其次是结构VIII,再次是结构II。Zaper等人^[9]的实验结果也与此相同。实验结果还表明,除了形成上述3种主要

结构外,还使主链发生改性,即形成了:①环硫结构;②顺式-反式构型的转变;③双键的数量减少;④主链产生断链。

用硫黄/促进剂硫化体系硫化的天然橡胶的 ^{13}C -NMR谱比单用硫黄硫化的简单得多,即形成的交联结构的种类较简单^[10],不

单主链改性方面没有形成多种的结构,而且形成单硫键的量占主要,以促进剂 TMTD/硫黄硫化的天然橡胶,交联点以结构Ⅶ为主。其它胶种应用固体 ^{13}C -NMR 研究其硫化作用的工作也已有发表^[12,13,15,16]。

固体 ^{13}C -NMR 方法已使橡胶硫化作用的研究大进了一步,它已能直接了解到硫化胶的交联结构。今后它还会不断发展,将能辨认各种形态的交联结构,包括主链上交联点位置,交联结构性质,交联点的数量、分布和硫化反应产生的副反应等等。

2 质谱方法在橡胶分析中的应用

质谱方法是分析物质的质/荷比,它需要把分析物质转变成离子。离子化的方法最常用的有电击电离法(EI-MS);化学电离法(CI-MS);热裂解电离法(Py-MS)。近年来,

应用于聚合物分析的离子化方法有场离子/场解吸方法(FI/FD-MS);快原子轰击方法(FAB-MS);二次离子质谱法(SIMS);激光解吸质谱法(LD-MS);激光裂解质谱法(LPy-MS)等。质谱用于橡胶分析主要有:橡胶基材及其结构变化的分析^[23,25,26,31];橡胶中有机配合剂及其作用的分析^[24,26~29,32];橡胶的表面分析(包括粘合表面、炭黑表面等)^[29,30,33~36]。质谱可以分析纯胶、未硫化胶、硫化胶或并用胶^[23,24]。

图2是一种橡胶的场离子质谱分析结果^[29],谱图上出现的质谱峰的质/荷比(m/z)都是68的倍数。68是一个异戊二烯单体的质量数,所以很容易看出,这种橡胶是聚异戊二烯。

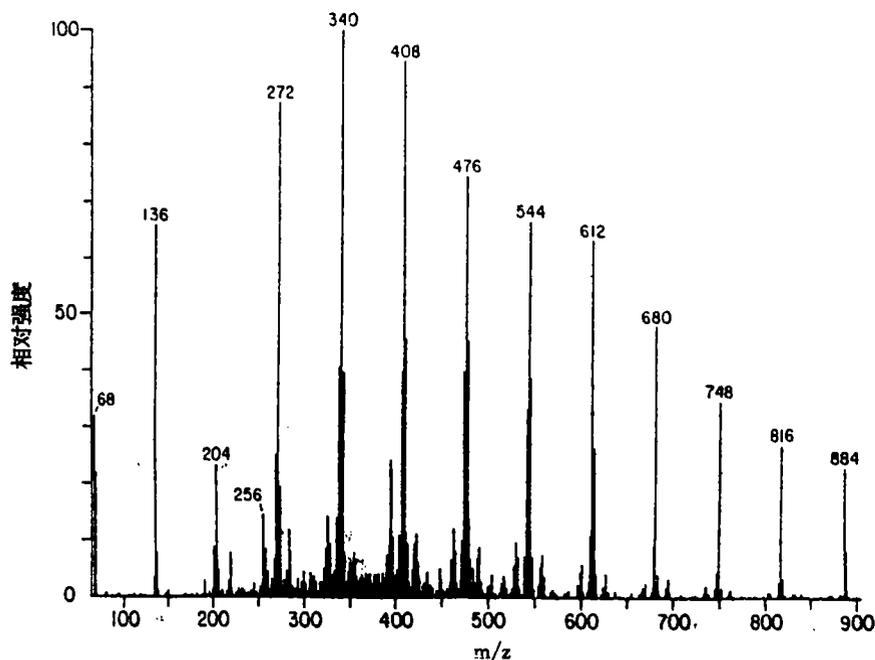


图2 硫化胶的场离子质谱

图3是聚氨酯的场解吸质谱分析结果^[26],从图中出现的 m/z 比可判别出聚氨酯的断链分成3个系列链段(见图4)。所以从

聚物质谱图上可间接地了解聚合物的断链的情况。

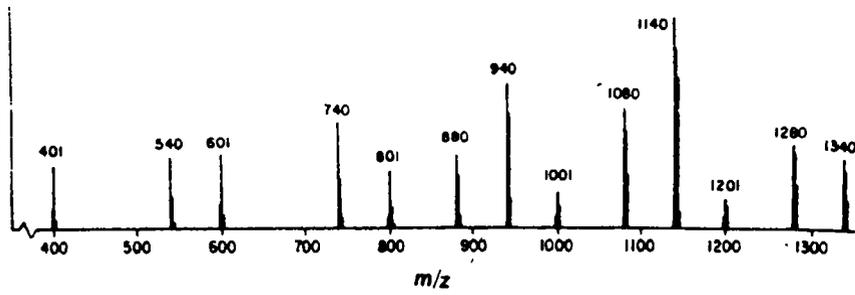
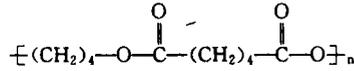
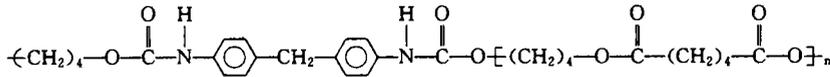


图3 聚氨酯的场解吸质谱

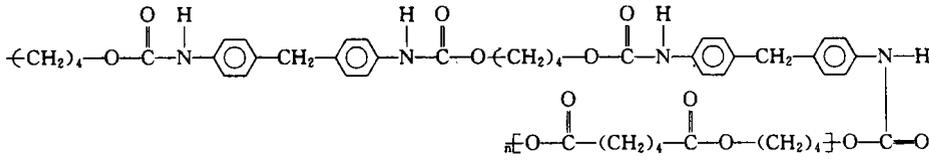
注:A系列MH⁺401,601,801,1001,1201;B系列M⁺540,740,940,1140,1340;C系列M⁺880,1080,1280



A系列: MW = 200n



B系列: MW = 340 + 200n



C系列: MW = 680 + 200n

图4 聚氨酯断链的3个系列链段

胶料中的有机配合剂是比较难以分辨的,特别是防老剂和促进剂,用其它分析方法难以辨认,如用质谱方法则可解决这个难题^[24,26~28],Lattimer等人采用了串联的MS

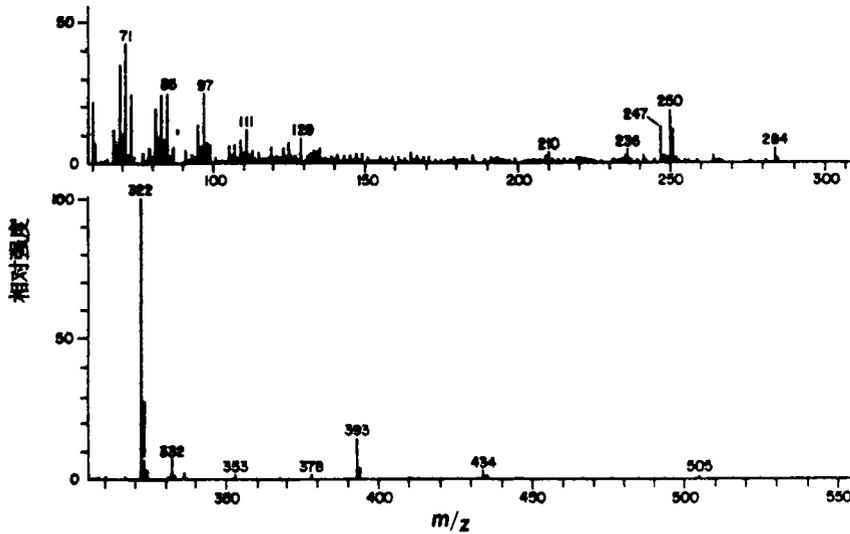


图5 用EI-MS方法的硫化胶质谱图

方法使辨认工作更简便。图 5 是一种硫化胶样品作质谱分析的结果,离子的产生是用 EI-MS 方法,从谱图分析得到的各种质谱是

由下列化合物产生的:

防老剂 DODPA 产生: 210, 236, 250, 322, 378 和 393(M^+);

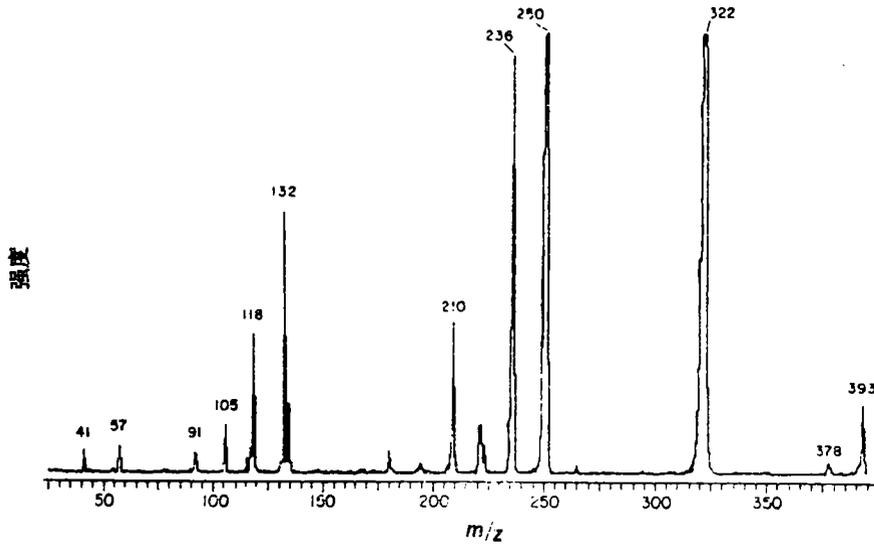


图 6 用 MS/MS 串联方法的 DODPA ($m/z=393$) 的质谱图

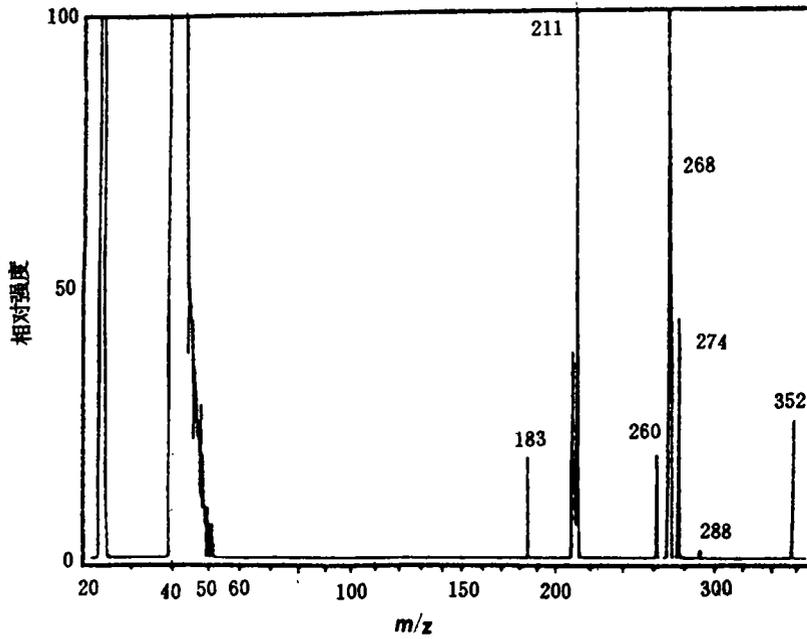


图 7 含炭黑和抗氧剂 Wingstay 的硫化胶 LDMS 图

DODPA 的不纯物 TODPA 产生:434

(M-C₅H₁₁)⁺和 505(M⁺);

抗臭氧剂 TOPPD 产生:247(M-C₆H₁₃)⁺和 332(M⁺);

硬脂酸产生:73,129,185,241 和 284 (M⁺);

酚醛二聚体(MW424)产生:353 (M-C₅H₁₁)⁺。

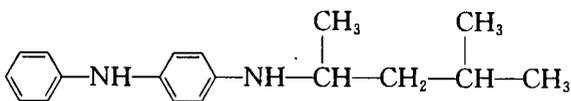
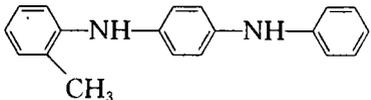
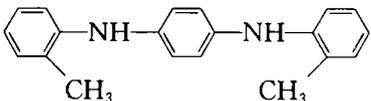
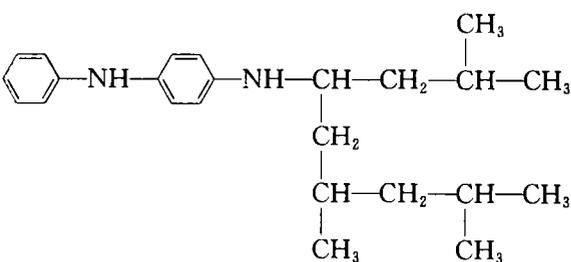
150 m/z 以下的峰是由加工油类和蜡所产生的。

如果应用 MS/MS 串联的方法,则可将图 5 谱图简化,例如图 6 就是串联方法得到

的 m/z 为 393 的质谱图(即 DODPA 谱图),可看出该谱图简化了许多,其中 m/z 为 210, 236, 250, 322, 378 都是 DODPA 产生的碎片离子,393 是 DODPA 的分子离子。

质谱方法是研究橡胶表面的一种重要的新方法,象二次离子质谱(SIMS)和静态二次离子质谱(SSIMS)都是研究橡胶表面的新方法^[29,30,36],且还应用于炭黑表面性质的研究^[33]。Waddell 等人应用激光解吸质谱法(LDMS)研究橡胶表面,取得了很有价值的结果^[34,35],图 7 就是 LDMS 的分析结果。

下面是硫化胶中各种抗臭氧剂和抗臭氧剂

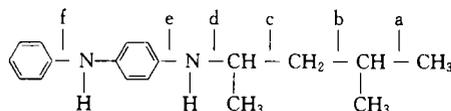
| m/z | 抗氧、抗臭氧剂 | 结构式 |
|-------|-------------------|--|
| 268 | Wingstay 300 |  |
| 260 | Wingstay 100-1 |  |
| 274 | Wingstay 100-2 |  |
| 288 | Wingstay 100-3 |  |
| 352 | Wingstay 300 中不纯物 |  |

的结构和它们的 m/z 比,以及抗臭氧剂可能形成的碎片离子和其 m/z 比,从中可看出,268 峰代表抗臭氧剂 Wingstay 300 的分子离子峰;183,211 是其碎片离子峰;260,274,288 是抗氧剂 Wingstay 100-1,2,3,等的分子离子峰,352 是 Wingstay 300 的不纯物产生的峰。

从下述结果中可看出,应用 LDMS 方

法,不仅能分析硫化胶表面的少数配合剂,而且可获得一些分解碎片离子的信息。如果再

抗臭氧剂 Wingstay300 可能形成的碎片:



| 碎 片 | m/z |
|--------------------------|-------|
| a) $M^+-CH_3 \cdot$ | 253 |
| b) $C_3H_7^+$ | 43 |
| c) $M^+-C_4H_9 \cdot$ | 211 |
| d) $M^+-C_6H_{13} \cdot$ | 183 |
| e) $M^+-C_6H_{13} \cdot$ | 168 |
| f) pH^+ | 77 |

深层次的配合剂分布状况。

图 8 是硫化胶试片经臭氧老化后(伸长 25%, 在 40℃ 下老化 48h)表面的 MS 方法分析结果(负离子分析谱图)。谱图中各主要质谱峰是硫原子的负离子峰, 分别是单硫、双硫、三硫……直到八硫原子的峰, 各峰中还伴随着硫的同位素峰。因此可知, MS 方法不仅能分析橡胶的结构、配合剂的品种和结构, 而且还能得到硫原子的有关信息。

应用表面刻蚀技术, 应可分析硫化胶表面更

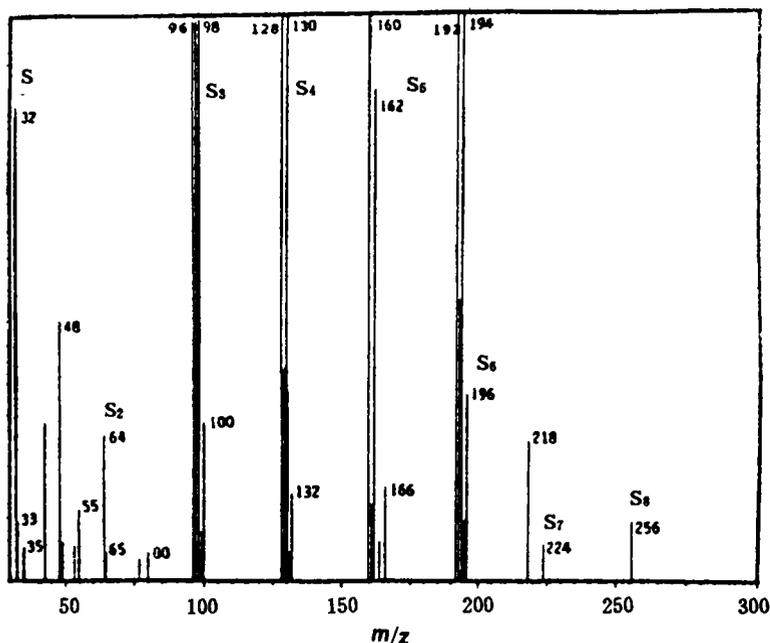


图 8 经臭氧老化后的硫化胶表面质谱图

3 傅里叶变换红外光谱法在橡胶分析中的应用

傅里叶变换红外光谱法(FTIR)一直是橡胶结构分析的最重要的方法, 如应用得很多的差示光谱分析^[5,37-41]。FTIR 法对炭黑在橡胶中的补强作用所引起的橡胶分子结构的微小变化也能分析出来^[5,37], 且对聚合物并用、从半结晶聚合物谱图中分辨出完全结晶和非结晶部分聚合物谱图及聚合物与配合剂相互作用等都能作出出色的分析。差示光

谱法的另一个方面是研究聚合物与配合剂的相互作用, 是把聚合物/配合剂混合后的光谱减去纯配合剂光谱, 所得到的光谱与纯聚合物光谱进行比较, 从而推导出聚合物结构上的变化^[39,41]。

FTIR 法^[42,43]应用于研究橡胶硫化过程中的返原作用时, 发现天然橡胶分子链出现反式结构的变化。图 8 和图 9 是天然橡胶的不同硫化体系在 150℃ 下硫化不同时间的 FTIR 谱图, 从图中可看出, 硫化进行到某一

时间时,谱图上出现了 965cm^{-1} 谱带,这一谱带的出现时间对于促进剂 TMTD/S 硫化体

系为 $4\sim 5\text{min}$,对于促进剂 NOBS/S 硫化体系为 $10\sim 12\text{min}$,这一时间与应用物理机械

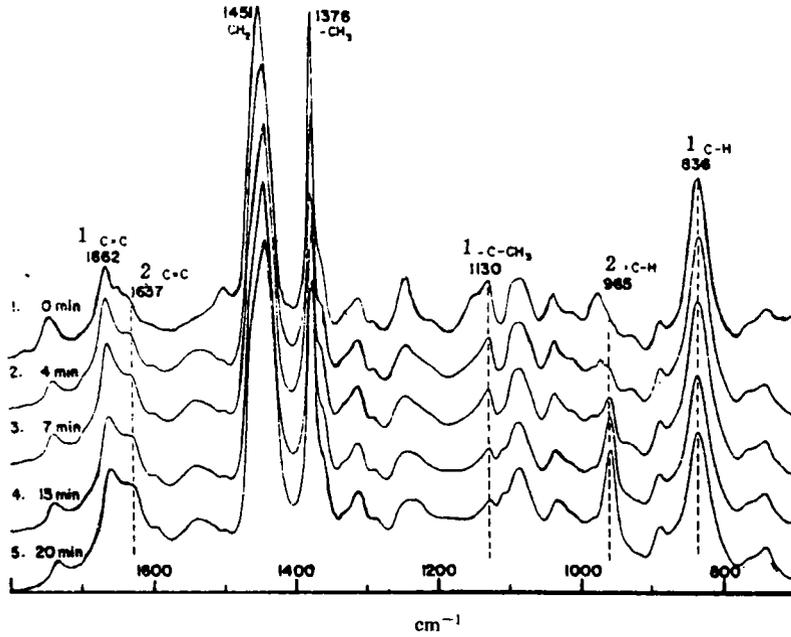


图9 TMTD/S体系的天然橡胶胶料在 150C 下不同硫化时间的红外光谱图
1—顺式;2—反式

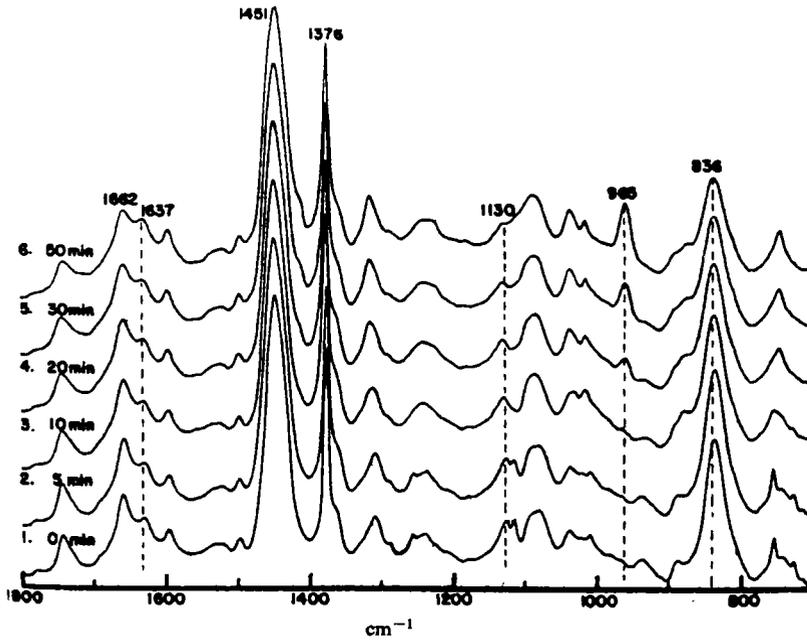


图10 NOBS/S体系的天然橡胶胶料在 150C 下不同硫化时间的红外光谱图

性能测定的正硫化时间完全相同,说明 965cm^{-1} 谱带是正硫化点以后出现的,也说明是返原作用的结果,橡胶分子链出现了反式结构,因为聚丁二烯的反式结构是出现在 965cm^{-1} 谱带上。

应用 FTIR 法研究橡胶老化过程^[43,44],图 11 和图 12 是顺丁橡胶在 25°C 下老化不同时间的 FTIR 谱图及各种基团在老化过程中的变化情况。图 11 上面 3 个谱图分别是老化 640h、34h 和 6h 后所得到的谱图减去未老化谱图的变化情况。图 12 是各种结构和基

团在老化过程中的变化(基团的吸光度 A 的变化,即 A_t/A_0 的变化, A_0 表示未氧化基团的吸光度, A_t 表示氧化到 t 时间的吸光度。),从图上可看出,橡胶在老化过程中含氧的基团 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 等和反式结构都不断增加,而顺式结构则在减少。

FTIR 在橡胶结构与结构变化研究中的应用是广泛的,Yamada 等人^[45]应用它研究聚异戊二烯(IR)与不同 1,2-结构含量的聚丁二烯(V-BR)并用体系,结果表明,这两种聚合物的一些红外吸收带,例如 IR 中的顺

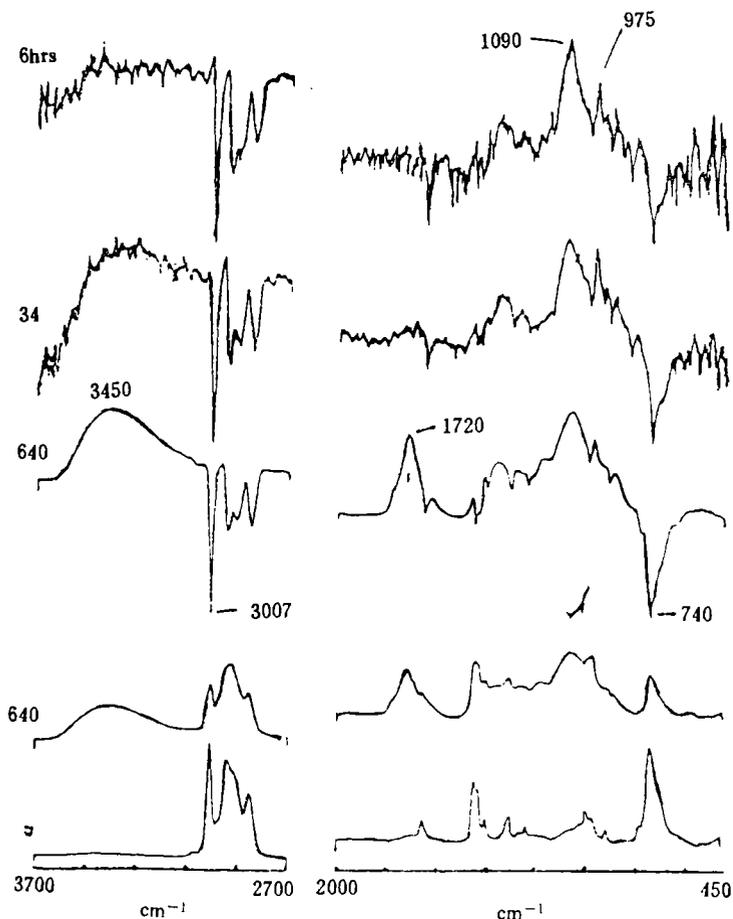


图 11 顺丁橡胶在 25°C 下老化不同时间的 FTIR 谱图(上面三个为差谱)

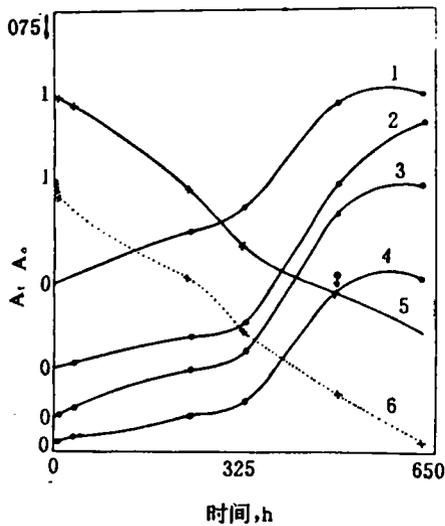


图12 从FTIR谱观察到的顺丁橡胶在25°C下老化不同时间所形成的产物的变化情况

1—O—H 3450 cm^{-1} ; 2—C=O 1720 cm^{-1} ; 3—C—O 1090 cm^{-1} ;
4—反式 975 cm^{-1} ; 5—顺式 + α H 740 cm^{-1} ;
6—反式 3007 cm^{-1}

式结构 837 cm^{-1} 和 V-BR 的反式结构 967 cm^{-1} 、1,2-结构的 909 cm^{-1} , 都是对温度敏感的谱带, 它们可作为玻璃化转变的检验谱带。研究结果还表明, 在玻璃化转变时, 并用体系中两聚合物的链段开始运动的温度是不一样的, 即 IR 首先运动之后, V-BR 才运动, 因此表现为只有一个玻璃化转变体系(相容体系)的 DSC(差动扫描量热法)测定中, 玻璃化转变区是较宽的。另一方面, IR 与低 1,2-结构含量(约 20%)V-BR 并用体系中, 837 cm^{-1} 谱带的转折点温度不随 V-BR 并用比例变化而变化; 而 IR 与高 1,2-结构含量(60%和 70%)的 V-BR 并用体系中 837 cm^{-1} 的转折点温度随 V-BR 比例增大而升高, 前者用 DSC 测定有二个玻璃化温度; 而后者则只有一个。所以, 前者被认为是不相容体系, 后者是相容体系。这些结果为聚合物并用中微观结构变化的研究提供了有益的信息。

Cheng 等人应用 FTIR 法结合 NMR 方

法测定了 IR 和 BIIR(溴化丁基橡胶)的不饱和度^[46], Peck 等人应用光声红外光谱分析了橡胶表面的喷霜作用^[47], 都得到了很有价值的结果。

参考文献

- [1] 吴世康等译, 高分子科学实验方法, 192, 科学出版社, 北京, 1987.
- [2] 汪昆华等著, 聚合物近代仪器分析, 49, 清华大学出版社, 北京, 1991.
- [3] 吴振耀等译, 塑料聚合物科学与工艺学, 113, 华南理工大学出版社, 广州, 1991.
- [4] 姚海文译, 有机化合物光谱鉴定, 159, 科学出版社, 北京, 1988.
- [5] 吴振耀, 曾幸荣编, 高分子近代分析方法, 104, 华南理工大学教材, 广州, 1991(未公开出版).
- [6] Harwood, H. J. et al., *Rubber Chem. Technol.*, 55 [3], 769(1983).
- [7] Komoroski, R. A. *ibid.*, 56[5], 959(1983).
- [8] Patterson, W. J. et al. *ibid.*, 56[5], 971(1983).
- [9] Zaper, A. M. et al. *ibid.*, 60[2], 252, 278(1987).
- [10] Zaper, A. M. et al. *ibid.*, 59[1], 179(1986).
- [11] Andreis, M. et al. *ibid.*, 62[1], 82(1989).
- [12] Clough, R. S. et al. *ibid.*, 62[5], 908(1989).
- [13] Krejsa, M. R. et al. *ibid.*, 64[4], 40, 635(1991).
- [14] Van Der Velden, G. D. M. *ibid.*, 63[2], 215(1990).
- [15] Smith, S. R. et al. *ibid.*, 65[1], 176(1992).
- [16] Krejsa, M. R. et al. *ibid.*, 65[2], 427(1992).
- [17] Gronski, W. et al. *ibid.*, 65[1], 63(1992).
- [18] Brown, P. S. et al. *ibid.*, 65[4], 744(1992).
- [19] Tanaka, Y. et al. *ibid.*, 64[3], 325(1991).
- [20] Kinsey, R. A. et al. *ibid.*, 63[3], 407(1990).
- [21] Curran, S. A. et al., *Macromolecules*, 20[3], 625(1987).
- [22] Andreis, M. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 27[7], 1389(1989).
- [23] Lattimer, R. P. et al., *Rubber Chem. Technol.*, 58 [3], 577(1985).
- [24] Lattimer, R. P. et al. *ibid.*, 57[5], 1030(1984).
- [25] Devlin, E. F. et al. *ibid.*, 57[5], 1098(1984).
- [26] Lattimer, R. P. et al. *ibid.*, 53[5], 346, 1151, 1170(1980).
- [27] Lattimer, R. P. et al. *ibid.*, 62[3], 548(1989).
- [28] Lattimer, R. P. et al. *ibid.*, 61[4], 639, 658(1988).

- [29] Van Ooij, W. J. et al. , *ibid*, 61[4], 594(1988).
 [30] Van Ooij, W. J. et al. , *ibid*, 62[4], 656(1989).
 [31] Schulten, H. R. et al. , *ibid*, 62[4], 698(1989).
 [32] Lattimer, R. P. et al. , *ibid*, 62[2], 298(1990).
 [33] Ayala, J. A. , et al. , *ibid*, 63[5], 747(1990).
 [34] Waddell, W. H. et al. , *ibid*, 64[4], 622(1991).
 [35] Waddell, W. H. et al. , *ibid*, 65[2], 411(1992).
 [36] Madura, A. R. , *ibid*, 64[2], 243(1991).
 [37] Coleman, M. M. et al. , *Applications of Polymer Spectroscopy*, Chap. 10, 135, Academic Press New York, 1978.
 [38] 沈德言著, 红外光谱法在高分子研究中的应用, 300, 科学出版社, 北京, 1982.
 [39] 沈德言, 高分子凝聚态基本物理问题研究论文集, 224, 北京, 1991年4月。
 [40] Hirst, R. C. , *Rubber Chem. Technol.* , 55[3], 913 (1982).
 [41] Ishida, H. , *ibid*, 60[3], 497(1987).
 [42] Chen, C. H. et al. , *ibid*, 54[4], 103, 734(1981).
 [43] Shelton, J. R. , *ibid*, 56[56], G76(1983).
 [44] Pecsok, R. L. et al. , *ibid*, 49[4], 1010(1976).
 [45] Yamada, K. et al. , *ibid*, 63[5], 669(1990).
 [46] Chen, D. M. et al. , *ibid*, 63[2], 265(1990).
 [47] Peck, M. C. P. et al. , *ibid*, 64[4], 610(1991).

收稿日期 1993-09-14

Modern Methods for Analysis of Rubbers

Wu Zhenyao and Yang Wei

(South China University of Technology 510641)

Abstract The application is introduced of some modern methods, such as solid ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrograph (MS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the analysis of various vulcanizates. NMR can be used in determining the composition and structure of the chain unit of rubber; MS can be used in determining the type and structure of the rubber, and the boundary effect of rubber and compounding ingredients in vulcanizates; FTIR can be used in analysing the reversion of vulcanizates and their changes during ageing.

Keywords solid NMR; MS; FTIR; rubber analysis; NR; vulcanizate

(上接第 216 页)

为 2.16kN/m, 不加 AB-30 时, 老化前、后的粘合强度仅为 2.55kN/m 和 1.37kN/m, 粘合效果良好。AB-30 不污染浅、白色制品, 硫化时不变色, 产品在 XW-1 型屈挠试验机上屈挠 10 万次(230r/min, 50 度转角)无开胶现象(见表 8)。

3.7 在氟橡胶中的应用

上海橡胶制品研究所在氟橡胶中加入

AB-30, 也得到了满意的效果。

表 8 AB-30 对胶料与聚酯粘合的影响

| | 配方编号 | | |
|------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| 粘合剂 A, 份 | — | 3 | — |
| 粘合剂 RS, 份 | — | 3.5 | — |
| AB-30, 份 | — | — | 3.5 |
| 粘合强度, kN/m | 2.55 | 3.04 | 3.14 |

收稿日期 1994-01-11