

红外光谱法/差示扫描量热法 鉴别氯醚橡胶类型

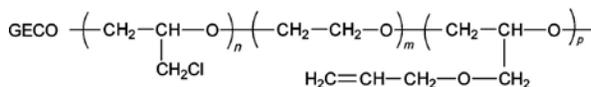
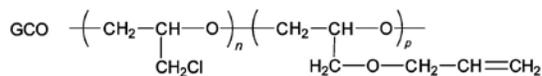
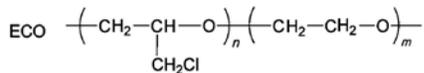
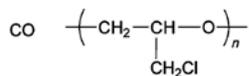
姚玉红^{1,2}, 许耀东^{1,2*}, 田友峰^{1,2}, 杨登基¹, 何广德^{1,2}, 陈晋阳^{1,2}

(1. 安徽中鼎密封件股份有限公司, 安徽 宁国 242300; 2. 安徽高性能橡胶材料及制品省级实验室, 安徽 宁国 42300)

摘要: 用红外光谱法 (FTIR) 和差示扫描量热法 (DSC) 对氯醚橡胶生胶和硫化胶进行表征。结果表明, 采用FTIR法, 根据Beer-Lambert定律, 可以准确鉴别氯醚橡胶生胶类型; 采用DSC法测定的氯醚橡胶生胶和硫化胶 T_g 基本相同, 可以以此作为鉴别氯醚橡胶的依据。

关键词: 氯醚橡胶; 红外光谱; 差示扫描量热法

氯醚橡胶是主链含醚键、侧链含氯的特种橡胶, 具有优良的耐高低温、耐油、耐臭氧和耐候等特性^[1], 广泛应用于汽车橡胶制品中。按聚合方式, 氯醚橡胶分为均聚型氯醚橡胶 (环氧氯丙烷均聚物, CO) 和共聚型氯醚橡胶两大类。其中, 按共聚单体, 共聚型氯醚橡胶分为环氧氯丙烷/环氧乙烷二元共聚物 (ECO)、环氧氯丙烷/烯丙基缩水甘油醚二元共聚物 (GCO) 和环氧氯丙烷/环氧乙烷/烯丙基缩水甘油醚三元共聚物 (GECO)。4种氯醚橡胶的结构式如下^[2]。



本工作采用傅立叶变换红外光谱法 (FTIR) 和差示扫描量热法 (DSC) 鉴别氯醚橡胶的类型。

*通讯联系人

1 实验

1.1 试样

生胶试样H65, H1100, C2000L 和T3100分别为CO (牌号Hydrin H65), GCO (牌号Hydrin H1100), ECO (牌号Hydrin C2000L) 和GECO (牌号Hydrin T3100), 均为日本瑞翁公司产品。

硫化胶试样H65-C, H1100-C, C2000L-C 和T3100-C分别对应生胶试样H65, H1100, C2000L 和T3100。

1.2 主要仪器

Frontier 型FTIR仪和热流型Pyris 6型DSC仪, 美国Perkin Elmer公司产品。

1.3 测试方法

(1) FTIR测试

生胶: 将生胶剪碎后溶解于合适的溶剂中, 滤去溶液中的残渣, 滤液经浓缩后均匀涂在溴化钾盐片上待溶剂挥发干净, 放入FTIR仪中测试FTIR谱。

硫化胶: 将硫化胶剪碎后用滤纸包好, 用丙酮作为溶剂在索氏抽提器中抽提2 h以去掉大部分配合剂, 滤纸包取出后在85 °C条件下烘烤2 h, 然后转入中间膨大的玻璃试管中, 迅速升温热解, 当热解物出现后, 用棉签蘸取试管口的热解物并均匀涂在溴化钾盐片上, 立即放入FTIR仪中测试

FTIR谱。

(2) DSC测试

将干净的生胶或者丙酮抽提后的硫化胶切成10~15 mg的薄片,将薄片放入铝坩埚中包成铝锭,将铝锭放入DSC仪中,测试温度从室温降到-70℃,再从-70℃升至室温,升温速率为10℃·min⁻¹,氮气流速为50 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 生胶的FTIR分析

4种氯醚橡胶生胶的FTIR谱如图1所示。从图1可以看出,4种氯醚橡胶生胶的FTIR谱非常接近,波数743 cm⁻¹和1100 cm⁻¹处的吸收峰分别是氯醚橡胶C—Cl键和C—O—C键的特征吸收峰^[3]。这4种氯醚橡胶的C—Cl键和C—O—C键的相对含量可以用Beer-Lambert定律计算:

$$A = K \cdot C \cdot L$$

式中, A 为吸光度, K 为吸收系数, C 为浓度, L 为吸收介质厚度。

测试得出,试样H65的C—Cl键吸光度与C—O—C键吸光度比(A_{C-Cl}/A_{C-O-C})为0.60,试样H1100的 A_{C-Cl}/A_{C-O-C} 为0.57,试样C2000L的 A_{C-Cl}/A_{C-O-C} 为0.44,试样T3100的 A_{C-Cl}/A_{C-O-C} 为0.48,据此可以确定这4种氯醚橡胶生胶分别为CO, GCO, ECO和GECO。

2.2 硫化胶热解物的FTIR分析

4种氯醚橡胶硫化胶热解物的FTIR谱如图2所示。从图2可以看出,硫化胶热解物的FTIR谱吸收峰较生胶多,但仍然可以通过波数743 cm⁻¹和1100 cm⁻¹处的C—Cl键和C—O—C键特征吸收峰来确定它们是氯醚橡胶。由于高温下氯醚橡胶降解生成环氧氯丙烷等低聚物的粘稠液体,同时热裂解过程中低聚物裂解碎片发生分子内和分子间的重排,使得裂解物更为复杂,因而仅凭硫化胶热解物的FTIR谱很难鉴别氯醚橡胶类型。

2.3 氯醚橡胶的DSC分析

4种氯醚橡胶生胶的DSC曲线如图3所示,4种氯醚橡胶生胶和硫化胶的 T_g 如表1所示。从图3和表1可以看出,试样H65, H1100和C2000L的 T_g 依次降

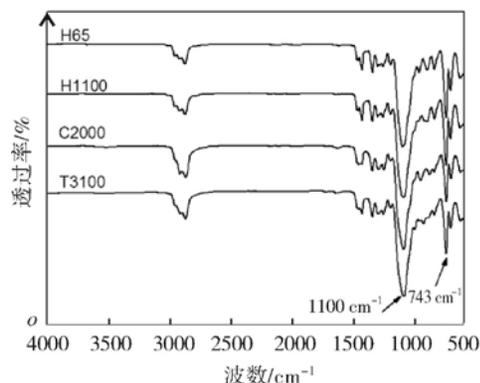


图1 氯醚橡胶生胶的FTIR谱

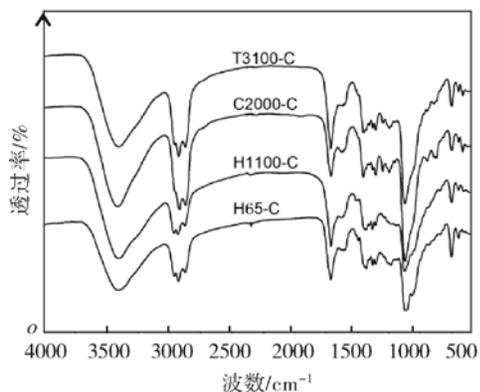


图2 氯醚橡胶硫化胶热解物的FTIR谱

低。这是由于CO中引入环氧乙烷和烯丙基缩水甘油醚共聚单体,提高了分子链的柔韧性,使得共聚型氯醚橡胶的耐低温性能优于均聚型氯醚橡胶。

从表1还可以看出,实测的氯醚橡胶生胶 T_g 比瑞翁公司产品指南给出值高3~6℃,这主要是由测试仪器以及升温速率等不同造成的;氯醚橡胶硫化胶的 T_g 与生胶基本相同,可以以此作为鉴别氯醚

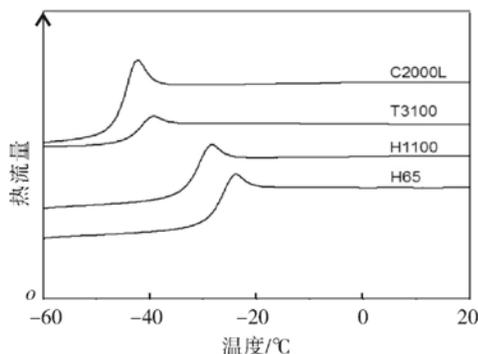


图3 氯醚橡胶生胶的DSC曲线

表1 氯醚橡胶的 T_g °C

牌号	生胶		硫化胶 (实测值)
	实测值	给出值 ¹⁾	
H65	-26.6	-21	-27.7
H1100	-30.5	-26	-30.1
C2000L	-44.7	-41	-43.6
T3100	-41.9	-36	-41.5

注：1) 日本瑞翁公司产品指南给出值。

橡胶的依据。

3 结论

(1) 采用FTIR法, 依据Beer-Lambert定律计算 A_{C-Cl}/A_{C-O-C} , 可以准确鉴别氯醚橡胶生胶类型。

(2) 采用DSC法测定的氯醚橡胶生胶和硫化胶 T_g 基本相同, 可以以此作为鉴别氯醚橡胶的依据。

参考文献:

- [1] 刘俊杰, 张立群, 刘力, 等. 氯醚橡胶/超细全硫化粉末硅橡胶共混物的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2009, 56(2): 69-73.
- [2] Kinro Hashimoto, Akio Maeda, Kiyoshi Hosoya, et al. Specialty Elastomers for Automotive Applications[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(3): 449-519.
- [3] GB/T 7764—2001, 橡胶鉴定 红外光谱法[S].

Analysis of Epichlorohydrin Rubber Type by FTIR and DSC

Yao Yuhong^{1,2}, Xu Yaodong^{1,2}, Tian Youfeng^{1,2}, Yang Dengji¹, He Guangde^{1,2}, Chen Jinyang^{1,2}

(1. Anhui Zhongding Seals Co., Ltd., Ningguo 242300, China; 2. Anhui High Performance Rubber Materials & Products Provincial Laboratory, Ningguo 242300, China)

Abstract: The raw rubber and vulcanizate of epichlorohydrin rubber (ECO) were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that FTIR could be used for accurate identification of ECO type based on the Beer-Lambert law. DSC results showed that the T_g of raw ECO rubber and vulcanized ECO rubber were basically the same, which could also be used for identification of epichlorohydrin rubber.

Keywords: epichlorohydrin rubber; infrared spectroscopy; differential scanning calorimetry

信息·资讯

节油仪表有助车主选用夏季轮胎

朗盛化学品公司称其研发的节油仪表通过为夏季轮胎提供快速和简单的问题解决方法,

有助车主选用夏季轮胎。该仪表上还安装了刹车距离计算器软件。

谢立