

衰减全反射-傅里叶红外光谱法测试 丁腈橡胶的丙烯腈含量

丁文丽,曹翠玲,丁兆娟,吴爱芹,刘爱芹

(思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:采用衰减全反射(ATR)-傅里叶变换红外光谱(FTIR)法测试丁腈橡胶(NBR)的结合丙烯腈含量,并以燃烧法测得的结合丙烯腈含量为标准值,绘制FTIR谱特征峰吸光度比值与NBR中结合丙烯腈含量的标准工作曲线。结果表明,FTIR谱中波数为2 240和1 440 cm^{-1} 处的特征峰的吸光度比值(A_{2240}/A_{1440})与NBR中结合丙烯腈含量具有很好的线性关系,根据FTIR谱的 A_{2240}/A_{1440} 可以计算得到NBR中结合丙烯腈含量。ATR-FTIR法操作简单快捷,测试结果与燃烧法测试结果的误差不大于1.3%,准确度高。

关键词:衰减全反射法;傅里叶变换红外光谱;丁腈橡胶;结合丙烯腈含量

中图分类号:O657.61;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)04-44-03

丁腈橡胶(NBR)是丁二烯和丙烯腈的共聚物,具有良好的耐油性能、耐磨性能和气密性^[1],广泛应用于密封条、油封、纺织皮辊等耐油和抗静电橡胶制品。NBR结合丙烯腈质量分数一般为0.15~0.50。NBR中结合丙烯腈含量直接影响NBR性能,结合丙烯腈含量越高,其耐油性能越好^[2]。目前测试NBR中结合丙烯腈含量的方法主要有燃烧法^[3]、凯氏定氮法^[4]、红外光谱(IR)法^[5]和裂解色谱法^[6]等。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)法是一种灵敏的无损检测技术。NBR的亚甲基($-\text{CH}_2-$)变形振动、 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动和氰基($-\text{CN}$)伸缩振动在IR谱中都有对应的吸收峰^[7]。据文献^[5]报道,用红外涂膜法测试NBR中结合丙烯腈含量,不同结合丙烯腈含量NBR的IR谱呈现出一些规律性的变化。

本工作采用衰减全反射(ATR)-FTIR法测试不同结合丙烯腈含量的NBR,并以燃烧法测得的NBR中结合丙烯腈含量为标准值,绘制FTIR谱特征峰吸光度比值与NBR中结合丙烯腈含量的工作曲线,建立用ATR-FTIR法测定NBR中结合丙烯腈含量的方法。

作者简介:丁文丽(1986—),女,山东聊城人,思通检测技术有限公司工程师,学士,主要从事橡胶原材料性能测试的研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号4155,3345C,2865和250S,市售产品;混合胶A(质量比为1/1的NBR2865/NBR3345C混合胶)和混合胶B(质量比为1/1的NBR2865/NBR4155混合胶),采用丙酮溶解法自制;未知胶1,2,3和4。

1.2 主要仪器

Nicolet IS 50型ATR-FTIR仪,美国尼高力仪器公司产品;Vario MACRO cube元素分析仪,德国Elementar公司产品。

1.3 试样制备

称取3 g试样,剪成5 mm×30 mm的胶条,放入抽提器中,加入100 mL无水乙醇,在微沸状态下抽提1 h,除去抽提液,再加入100 mL无水乙醇,抽提1 h,抽提后试样放在105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘2 h,取出,在干燥器中冷却,待用。

1.4 测试分析

1.4.1 ATR-FTIR法

FTIR谱采用ATR-FTIR仪进行测试,试验条件:扫描次数 32,分辨率 4 cm^{-1} ,波数范围 400~4 000 cm^{-1} ,扫描模式 反射模式,晶体 金刚石。分别对10个已抽提试样进行测试,每个试样平行测试6次,记录FTIR谱。

1.4.2 燃烧法

按照SH/T 1157.1—2012《生橡胶 丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈含量的测定 第1部分:燃烧(Dumas)法》,称取40~50 mg已抽提试样,用元素分析仪测试其氮含量,根据式(1)计算结合丙烯腈含量,并以此作为结合丙烯腈含量的标准值。

$$W_A = W_N \times 53 \div 14 \quad (1)$$

其中, W_A 为NBR的结合丙烯腈质量分数, W_N 为NBR的氮质量分数。

2 结果与讨论

2.1 FTIR谱分析

NBR的分子结构中主要有一 CH_2 —、反式1,2-亚乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、—CN和亚乙基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)。

不同结合丙烯腈含量NBR的FTIR谱如图1所示。从图1可以看出,波数 970 cm^{-1} 处对应— $\text{CH}=\text{CH}$ —的弯曲振动吸收峰,波数 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 处对应— CH_2 —的变形振动吸收峰,波数 $2\,240\text{ cm}^{-1}$ 处对应—CN的伸缩振动吸收峰^[8]。因此,波数 970 、 $1\,440$ 和 $2\,240\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可作为NBR的特征峰^[9]。

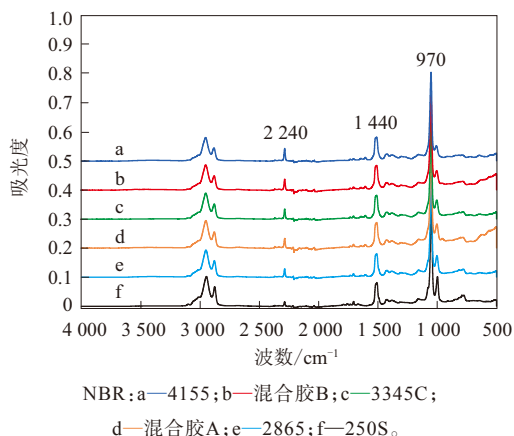


图1 不同结合丙烯腈含量NBR的FTIR谱

2.2 工作曲线建立

根据朗伯-比尔定律,当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射吸光物质时,其吸光度与吸光物质的浓度成正比。

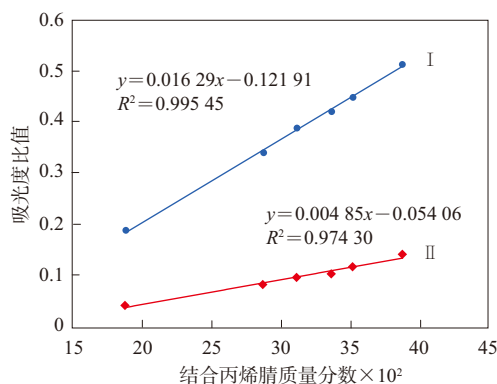
以燃烧法测定的6种NBR(4155,3345C,2865,250S,混合胶A和混合胶B)的结合丙烯腈质量分数

为横坐标,以ATR-FTIR法测定的对应NBR的FTIR谱特征峰吸光度比值为纵坐标,建立工作曲线。不同NBR的结合丙烯腈质量分数及其FTIR谱特征峰吸光度比值如表1所示,工作曲线如图2所示。

表1 NBR的燃烧法测试结合丙烯腈质量分数与FTIR谱特征峰吸光度比值

NBR	结合丙烯腈质量分数 $\times 10^2$	特征峰吸光度比值	
		A_{2240}/A_{970}	A_{2240}/A_{1440}
250S	18.8	0.041	0.189
2865	28.7	0.082	0.339
3345C	33.6	0.103	0.418
4155	38.7	0.141	0.518
混合胶A	31.1	0.093	0.388
混合胶B	35.1	0.116	0.447

注: A_{970} 为 970 cm^{-1} 处特征峰的吸光度, A_{1440} 为 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰的吸光度, A_{2240} 为 $2\,240\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰的吸光度。



吸光度比值: I— A_{2240}/A_{1440} ; II— A_{2240}/A_{970} 。

图2 NBR的燃烧法测试结合丙烯腈质量分数与FTIR谱特征峰吸光度比值的工作曲线

从图2可以看出:从工作曲线I得到 A_{2240}/A_{1440} 与NBR结合丙烯腈质量分数的线性方程(1)为 $y=0.01629x-0.12191$, $R^2=0.99545$;从工作曲线II得到 A_{2240}/A_{970} 与NBR结合丙烯腈质量分数的线性方程(2)为 $y=0.00485x-0.05406$, $R^2=0.97430$,说明 A_{2240}/A_{1440} 与NBR中结合丙烯腈含量有很好的线性关系。确定线性方程(1)为标准工作曲线方程,即将NBR的FTIR谱的 A_{2240}/A_{1440} 代入线性方程(1)可计算得到其结合丙烯腈质量分数。

2.3 准确性验证

分别将未知胶1,2,3和4的FTIR谱 A_{2240}/A_{1440} 代入线性方程(1)计算其结合丙烯腈质量分数,6次平行测试结果取平均值,并与燃烧法测得的NBR结合丙烯腈质量分数标准值进行对比,考察

ATR-FTIR法测试结果的准确性,结果如表2所示。
从表2可以看出,ATR-FTIR法测定的NBR结

合丙烯腈质量分数相对标准偏差为0.7%~1.6%,
误差为0.7%~1.3%,准确性较高。

表2 NBR结合丙烯腈质量分数的两种方法测试结果对比

NBR	燃烧法测试的结合丙烯腈质量分数 $\times 10^2$	ATR-FTIR法测试的结合丙烯腈质量分数 $\times 10^2$							相对标准偏差/%	误差/%
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值		
未知胶1	33.5	32.2	32.5	32.2	31.6	32.2	32.5	32.2	1.0	1.3
未知胶2	37.4	37.1	37.1	36.7	36.4	36.7	36.4	36.7	0.9	0.7
未知胶3	31.3	30.5	31.0	30.5	30.8	30.6	30.8	30.7	0.7	0.6
未知胶4	36.2	34.5	35.3	35.3	35.6	36.0	36.0	35.4	1.6	0.8

3 结论

(1) 建立了采用ATR-FTIR法测试NBR中结合丙烯腈含量的方法:以燃烧法测试的NBR中结合丙烯腈含量作为标准值,绘制FTIR谱特征峰吸光度比值与NBR中结合丙烯腈含量的标准工作曲线。

(2) FTIR谱特征峰的吸光度比值 A_{2240}/A_{1440} 与NBR中结合丙烯腈含量具有很好的线性关系,根据FTIR谱的 A_{2240}/A_{1440} 可以计算得到NBR中结合丙烯腈含量。

(3) ATR-FTIR法制样简单、环保、耗时短,测试结果与燃烧法测试结果相差不大,准确性高。

参考文献:

[1] 徐娇,谭帅霞,姚智平,等. NBR中结合丙烯腈含量测定的研究进

展[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(5): 74-80.

[2] 廖俊杰,陈福林,岑兰,等. 丁腈橡胶的应用研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(5): 41-46.

[3] SH/T 1157. 1—2012, 生橡胶丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈含量的测定 第1部分:燃烧法[S].

[4] SH/T 1157. 2—2015, 生橡胶丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈含量的测定 第2部分:凯氏定氮法[S].

[5] 高杜娟,黄世英,赵家霖,等. 红外光谱法测定丁腈橡胶中结合丙烯腈含量[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(4): 65-67.

[6] 殷人寿,龚启明. 微型管式炉裂解气相色谱以及在测定丁腈橡胶中丙烯腈含量上的应用[J]. 特种橡胶制品, 1983, 4(5): 59-63.

[7] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都:四川大学出版社, 1989.

[8] GB/T 7764—2001, 橡胶鉴定红外光谱法[S].

[9] 董蕙珍. 红外光谱在橡胶分析中的应用 丁腈橡胶制品中丙烯腈含量的测定[J]. 特种橡胶制品, 1981, 2(6): 25-31.

收稿日期: 2016-08-26

Determination of Bound Acrylonitrile Content of Nitrile Rubber by ATR-FTIR

DING Wenli, CAO Cuiling, DING Zhaojuan, WU Aiqin, LIU Aiqin

(Stone Testing Technology Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: In this study, the method to determine bound acrylonitrile content of nitrile rubber (NBR) by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with attenuation total reflection (ATR) technic was developed. In order to establish the standard working curve, bound acrylonitrile contents were firstly tested by combustion method, and FTIR spectrums of corresponding NBR materials were also obtained. The results showed that the absorbance ratio (A_{2240}/A_{1440}) of characteristic FTIR peak value at 2 240 and 1 440 cm^{-1} had a good linear relationship with bound acrylonitrile content determined by combustion method. Thus, for an unknown NBR sample, the bound acrylonitrile content could be obtained by using the ratio of A_{2240}/A_{1440} and a standard working curve. ATR-FTIR method was simple and fast, and the test results were accurate which showed no more than 1.3% deviation from the testing results of combustion method.

Key words: attenuation total reflection method; Fourier transform infrared spectroscopy; nitrile rubber; bound acrylonitrile content