

傅里叶变换衰减全反射红外光谱在顺丁橡胶分析中的应用

丛后罗¹, 侯亚合¹, 徐彦红¹, 孙 鹏¹, 朱信明¹, 郑 杰²

(1. 徐州工业职业技术学院 江苏省废旧橡胶循环利用工程研发中心, 江苏 徐州 221140; 2. 徐州盛鑫橡胶制品有限公司, 江苏 徐州 221140)

摘要:研究傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)在顺丁橡胶(BR)分析中的应用,得到多个BR的ATR-FTIR特征谱。结果表明:通过ATR-FTIR谱可以快速区分BR的生胶与硫化胶,便于未知胶料的鉴定;可以判断硫化胶中是否含有白炭黑。用ATR-FTIR谱分析BR方便、快捷。

关键词:顺丁橡胶;傅里叶变换红外光谱;衰减全反射;定性分析

中图分类号:O657.33;TQ333.2 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)05-47-03

傅里叶变换红外光谱(FTIR)是有机化合物和高分子聚合物定性分析和结构分析的重要手段,其在有机物纯度分析、有机官能团鉴定、未知高聚物鉴定、聚合物结构分析、共聚物组成分析、异构体判别等方面广泛应用^[1-2]。随着FTIR及计算机技术在化学领域的应用拓展,傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)已应用于产品质量检测、材料分析和刑事侦查等领域,并取得了一定进展^[2-3]。与FTIR法相比,ATR-FTIR法具有制样简单、测试方便和快捷的特点^[4]。ATR-FTIR法在高分子材料定性分析中起到了很重要的作用。C. Q. Luo等^[5]用含氟化合物对医用丁基橡胶进行表面改性,采用ATR-FTIR有效研究了改性材料的表面结构,并对其进行了科学表征。J. X. Chen等^[6]对聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷共聚物与聚苯乙烯的共混物进行了ATR-FTIR定量分析。但是目前用ATR-FTIR法分析橡胶结构和成分的研究报道很少。

本工作利用ATR-FTIR分析顺丁橡胶(BR)生胶和硫化胶,得到了多个BR的特征谱,可为材料分析与鉴别提供依据。

作者简介:丛后罗(1982—),男,山东滕州人,徐州工业职业技术学院讲师,博士,主要从事弹性体合成、加工和改性工作(邮箱 conghouluo@163.com)。

1 实验

1.1 主要原材料

BR, 牌号9000, 中国石化北京燕山石化公司产品。

1.2 试验配方

BR 100, 氧化锌 40, 硬脂酸 2, 防老剂A 1.5, 硫黄 2, 促进剂M 1.4。

硫化条件为150 °C/10 MPa×15 min。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和QLB-25型平板硫化机, 无锡第一橡胶机械设备厂产品;M2000型无转子硫化仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Nicolet iS50型FTIR仪, 配备一体化衰减全反射(ATR)检测模块, 美国Thermo Fisher公司产品。

1.4 ATR-FTIR测试

用ATR-FTIR扫描生胶和硫化胶的新鲜断面, 扫描次数为32, 扫描范围为500~4 000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 BR的ATR-FTIR分析

BR生胶和硫化胶的ATR-FTIR谱分别如图1和2所示。从图1可以看出:波数3 006 cm⁻¹处的明显特征吸收峰是C=C键的伸缩振动吸收峰;波数2 942和1 451 cm⁻¹处的尖锐吸收峰分别是丁二

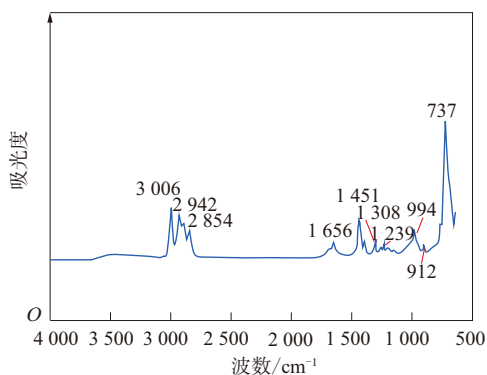


图1 BR生胶的ATR-FTIR谱

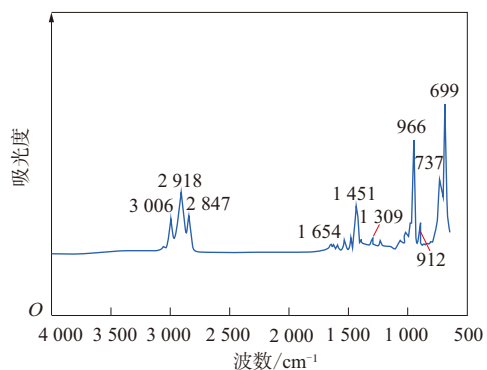


图2 BR硫化胶的ATR-FTIR谱

烯结构单元中亚甲基($-\text{CH}_2-$)的C—H键伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰;波数 $1\,656\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是顺式-1,4-丁二烯结构单元中C=C键的伸缩振动吸收峰;波数 912 cm^{-1} 处的吸收峰为顺式-1,4-丁二烯结构单元中C—H键的伸缩振动吸收峰;波数 737 cm^{-1} 处的吸收峰是顺式-1,4-丁二烯重复结构单元 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的摇摆振动吸收峰。

综上所述,ATR-FTIR谱可以有效表征BR的特征吸收峰,为胶种鉴别和分析提供重要依据。

从图2可以看出:在波数 $3\,006$, $2\,918$, $1\,654$, $1\,451$, 912 和 737 cm^{-1} 处出现了BR的特征吸收峰;与BR生胶的ATR-FTIR谱相比,波数 $3\,006\text{ cm}^{-1}$ 处的C=C键伸缩振动吸收峰强度减弱,这说明BR硫化胶中的C=C键数量减小;波数 $2\,918\text{ cm}^{-1}$ 处的C—H键伸缩振动吸收峰强度增大,这也说明了BR硫化胶结构中的C=C键数量减小,但是硫化过程中C=C键数量减小幅度通过ATR-FTIR尚不能确定;在波数 699 cm^{-1} 处出现的尖锐特征吸收峰是S—C键的伸缩振动吸收峰,这进一步说明硫化

过程中胶料结构中产生了S—C键,因此通过ATR-FTIR可以明显区别生胶与硫化胶,推断体系中可能存在一定量的S—S键,但是S—S键的特征吸收峰对应的波数小于 500 cm^{-1} ,超出了仪器的测试范围。

2.2 填充白炭黑BR硫化胶的ATR-FTIR分析

未填充白炭黑和填充白炭黑的BR硫化胶的ATR-FTIR谱分别如图3和4所示。从图3和4可以看出:两个ATR-FTIR谱中都有BR硫化胶的结构特征吸收峰;填充白炭黑的BR硫化胶在波数 $1\,104\text{ cm}^{-1}$ 处出现了强烈的吸收峰,该特征吸收峰为白炭黑中Si—O键的伸缩振动吸收峰。因此,通过ATR-FTIR可以有效判别硫化胶中是否含有白炭黑。

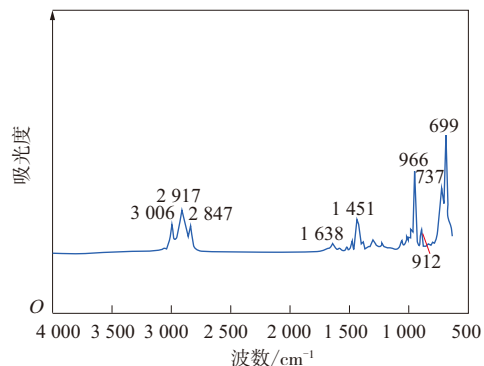


图3 未填充白炭黑的BR硫化胶的ATR-FTIR谱

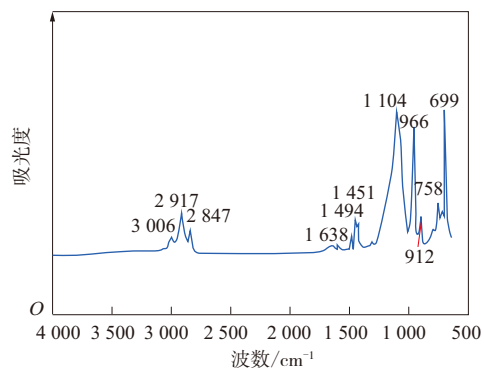


图4 填充白炭黑的BR硫化胶的ATR-FTIR谱

3 结论

(1) 通过ATR-FTIR可以快速测试BR生胶与硫化胶的特征吸收峰,便于进行未知胶料的鉴定。

(2) 通过ATR-FTIR技术可以判断BR硫化胶中是否含有白炭黑。

参考文献:

- [1] Koji Ohta, Reikichi Iwamoto. Lower Limit of the Thickness of the Measurable Surface Layer by Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1985, 39 (3): 418-420.
- [2] 徐琳,王乃岩,霸书红,等. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法的应用与进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24 (3): 317-319.
- [3] Huang J B, Marek Wurban. Novel Approach to Quantitative Depth Profiling of Surfaces Using ATR/FT-IR Measurements[J]. Applied Spectroscopy, 1993, 47 (7): 973-976.
- [4] Sanong Ekgasit, Hatsuo Ishida. Optical Depth Profiling by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy: A New Approach[J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50 (9): 1187-1189.
- [5] Luo C Q, Liu Y, Yang J P. The Spectral Study of the Surface Modified Medical Rubber[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1999, 19 (4): 3-6.
- [6] Chen J X, Joseph Gardella. Quantitative ATR FT-IR Analysis of Surface Segregation of Polymer Blends of Polystyrene/poly(dimethylsiloxane) Co-polystyrene[J]. Applied Spectroscopy, 1998, 52 (3): 361-364.

收稿日期: 2015-10-07

Analysis of BR Structure by ATR-FTIR

CONG Houluo¹, HOU Yahe¹, XU Yanhong¹, SUN Peng¹, ZHU Xinming¹, ZHENG Jie²

(1. Jiangsu Rubber Recycling and Engineering Center, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Xuzhou Shengxin Rubber Product Co., Ltd, Xuzhou 221140, China)

Abstract: Attenuated total reflectance (ATR) -Fourier transform infrared (FTIR) was applied in BR analysis. ATR-FTIR spectrums of different BR were obtained. ATR-FTIR allowed fast identification of BR raw rubber and vulcanized rubber in unknown rubber material and the analysis results could also determine whether the vulcanized rubber contained silica. ATR-FTIR was convenient and fast to analyze BR structure.

Key words: BR; Fourier transform infrared spectroscopy; attenuated total reflection; qualitative analysis

4项轮胎用射频识别电子标签行业标准 即将实施

中图分类号: TQ336.1; T-652.2 文献标志码: D

工业和信息化部日前发布公告, 批准了643项行业标准, 其中包括4项《轮胎用射频识别(RFID)电子标签》行业标准, 这4项标准适用于轿车轮胎及载重轮胎用RFID电子标签。

(1) HG/T 4953—2016[轮胎用射频识别(RFID)电子标签]: 规定了轮胎用RFID电子标签的术语和定义、型号命名、基本参数和结构组成、要求和标志、使用说明书、包装、运输、贮存等要求。

(2) HG/T 4954—2016[轮胎用射频识别(RFID)电子标签植入方法]: 规定了轮胎用RFID电子标签的植入方法。

(3) HG/T 4955—2016[轮胎用射频识别(RFID)电子标签性能试验方法]: 规定了轮胎用RFID电子标签的性能试验方法。

(4) HG/T 4956—2016[轮胎用射频识别(RFID)电子标签编码]: 规定了轮胎用RFID电子标签编码的术

语和定义、通用要求、数据结构、数据方案等要求。

(本刊编辑部)

人工草皮填充材料ASTM标准涉及废胶粉

中图分类号: X783.3; T-651 文献标志码: D

美国材料试验学会(ASTM)体育器材、球场表面和设施标准化技术委员会(F08)正在制定建议标准ASTM WK47821《人工草皮填充材料规范 可抽出有害金属规定》, 并将在该委员会2016年5月会议上讨论。该标准适用于任何人工草皮表面所使用的填充材料。

运动员有可能吸入、摄取或皮肤接触废胶粉等人工草皮填充材料中的潜在有害物质。该标准有助于解决人体摄入有害金属的测定等问题。ASTM WK47821参考了ASTM F963《玩具安全的消费者安全标准规范》中有害物质含量测定相关内容, 可抽出有害金属含量测试方法与ASTM F963和ASTM运动场标准(F2075和F3012)相同。

(清风)